

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Attorney Docket No.: FS-F03227-01

First Named Inventor: Tomoyuki Ohzeki

Appln. No.: Not yet assigned

Group Art Unit: Not yet assigned

Confirmation No.: Not yet assigned

Examiner: Not Yet Assigned

Filed:

For: **PHOTOTHERMOGRAPHIC MATERIAL**

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Assistant Commissioner for Patents
Alexandria, VA 22313-1450
USA

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign applications in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO.</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2003-29780	February 6, 2003
Japan	2003-43851	February 21, 2003

In support of this claim, enclosed are certified copies of said prior foreign applications.

Respectfully submitted,



Sheldon J. Moss, USPTO Reg. No. 52,053

TAIYO CORPORATION
USPTO Customer No. 37398

Date: *Feb 3, 2004*
Place: Tokyo, Japan

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2003年 2月 21日

出願番号 Application Number: 特願 2003-043851

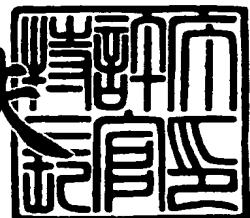
[ST. 10/C]: [JP 2003-043851]

出願人 Applicant(s): 富士写真フィルム株式会社

2003年11月28日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-04842

【提出日】 平成15年 2月21日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03C 1/498

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 210 番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 大関 智之

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 210 番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 御船 博幸

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 210 番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 渡辺 克之

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 210 番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 奥津 栄一

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フィルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 热現像感光材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、少なくとも感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤およびバインダーを含有する画像形成層を有してなる熱現像感光材料であって、吸着基と還元基を有する化合物またはその前駆体を含有し、かつ該感光性ハロゲン化銀がイリジウムを含有することを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項 2】 前記イリジウム含有量がハロゲン化銀 1 モル当たり $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-1}$ モルであることを特徴とする請求項 1 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 3】 前記イリジウム含有量がハロゲン化銀 1 モル当たり $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3}$ モルであることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 4】 1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、後続反応によつてさらに 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出しうる化合物を含有することを特徴とする請求項 1 ～請求項 3 のいずれか 1 項に記載の熱現像感光材料。

【請求項 5】 前記 1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、後続反応によつてさらに 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出しうる化合物が、下記のタイプ 1 ～ 5 より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 4 に記載の熱現像感光材料。

(タイプ 1) 1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、引き続く結合開裂反応を伴つて、さらに 2 電子以上の電子を放出し得る化合物。

(タイプ 2) 1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、引き続く結合開裂反応を伴つて、さらにもう 1 電子を放出し得る化合物で、かつ同じ分子内にハロゲン化銀への吸着性基を 2 つ以上有する化合物。

(タイプ 3) 1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、引き続く結合形成過程を経た後に、さらに 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物。

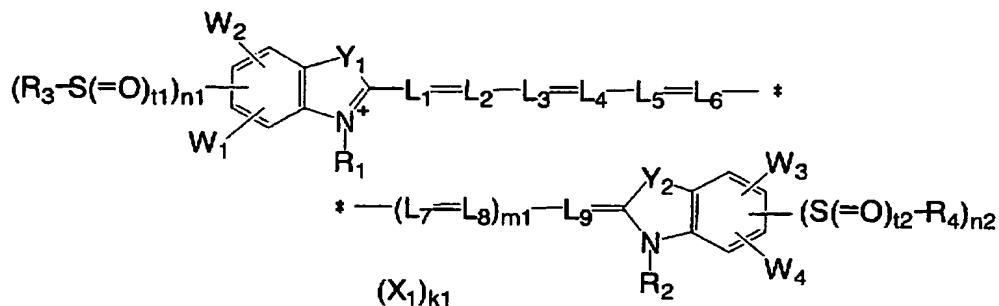
(タイプ 4) 1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、引き続く分子内の環開裂反応を経た後に、さらに 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物。

(タイプ5) X-Yで表される化合物においてXは還元性基を、Yは脱離基を表し、Xで表される還元性基が1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続くX-Y結合の開裂反応を伴ってYを脱離してXラジカルを生成し、そこからさらにもう1電子を放出し得る化合物。

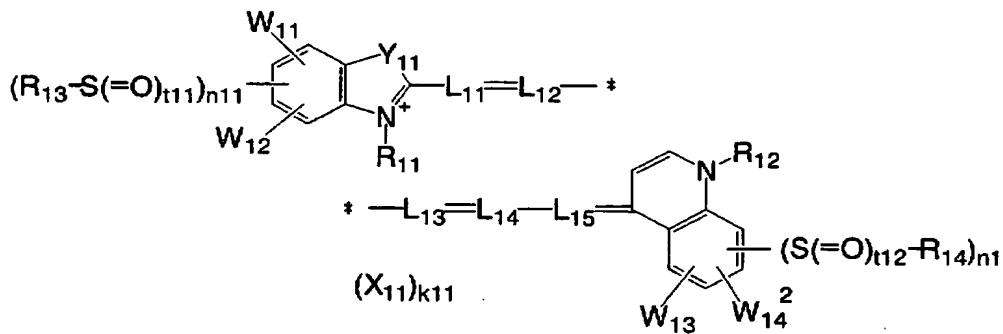
【請求項6】 下記一般式(3a)～(3d)で表される分光増感色素の少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の熱現像感光材料。

【化1】

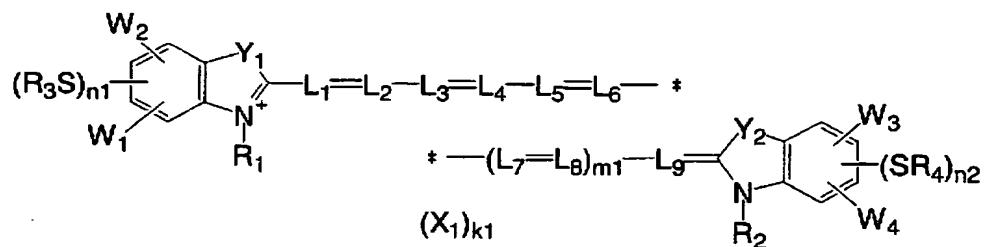
一般式 (3 a)



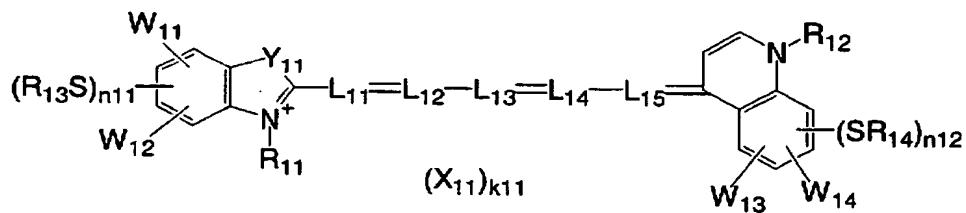
一般式 (3 b)



一般式 (3 c)



一般式 (3 d)



式中、Y₁、Y₂及びY₁₁は各々、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、または—CH=CH—基を表し、L₁～L₉、L₁₁～L₁₅は、各々メチル基を表す。R₁、

R₂、R₁₁及びR₁₂は各々、脂肪族基を表す。R₃、R₄、R₁₃及びR₁₄は各々、低級アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、又は複素環基を表す。W₁、W₂、W₃、W₄、W₁₁、W₁₂、W₁₃、及びW₁₄は各々、水素原子、置換基、或いはW₁とW₂、W₃とW₄、W₁₁とW₁₂、W₁₃とW₁₄の間で結合して縮合環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。或いはR₃とW₁、R₃とW₂、R₁₃とW₁₁、R₁₃とW₁₂、R₄とW₃、R₄とW₄、R₁₄とW₁₃、R₁₄とW₁₄の間で結合して5員、6員の縮合環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。X₁及びX₁₁は各々、分子内の電荷を相殺するに必要なイオンを表し、k₁及びk₁₁は各々、分子内の電荷を相殺するに必要なイオンの数を表す。m₁は0又は1を表す。n₁、n₂、n₁₁及びn₁₂は各々、0、1又は2を表す。但し、n₁とn₂、n₁₁及びn₁₂は同じに0とはならない。t₁、t₂、t₁₁、およびt₁₂は、1または2の整数である。

【請求項7】 前記画像形成層が、少なくとも下記1) および2) の工程を経ることにより調製された画像形成層塗布液を前記支持体上に塗布することにより形成されてなる請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の熱現像感光材料。

- 1) 前記感光性ハロゲン化銀銀塩を調製する工程、
- 2) 前記非感光性有機銀塩を調製する工程。

【請求項8】 前記感光性ハロゲン化銀が前記非感光性有機銀塩調製時に添加されることを特徴とする請求項7に記載の熱現像感光材料。

【請求項9】 前記感光性ハロゲン化銀の沃化銀含有率が5モル%以上10モル%以下であることを特徴とする請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の熱現像感光材料。

【請求項10】 前記感光性ハロゲン化銀のうち沃化銀含有率が40モル%以上100モル%以下であることを特徴とする請求項1～請求項9のいずれか1項に記載の熱現像感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱現像感光材料に関し、特に、医療診断用、工業写真用、印刷用、

COMとして好適な熱現像感光材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、医療分野や印刷製版分野において環境保全、省スペースの観点から写真現像処理のドライ化が強く望まれている。これらの分野では、デジタル化が進展し、画像情報をコンピューターに取り込み、保存、そして必要な場合には加工し、通信によって必要な場所で、レーザー・イメージセッターまたはレーザー・イメージヤーにより感光材料に出力し、現像して画像をその場で作成するシステムが急速に広がってきてている。感光材料としては、高い照度のレーザー露光で記録することができ、高解像度および鮮鋭さを有する鮮明な黒色画像を形成することが必要とされている。このようなデジタル・イメージング記録材料としては、インクジェットプリンター、電子写真など顔料、染料を利用した各種ハードコーピーシステムが一般画像形成システムとして流通しているが、医療用画像のように診断能力を決定する画質（鮮鋭度、粒状性、階調、色調）の点、記録スピード（感度）の点で、不満足であり、従来の湿式現像の医療用銀塩フィルムを代替できるレベルに到達していない。

【0003】

一方、有機銀塩を利用した熱画像形成システムが知られている（例えば、特許文献1、2、非特許文献1参照。）。

【0004】

熱現像感光材料は、一般に、感光性ハロゲン化銀、還元剤、還元可能な銀塩（例、有機銀塩）、必要により銀の色調を制御する色調剤を、バインダーのマトリックス中に分散した感光性層を有している。バインダーとしての熱現像温度より低い領域にガラス転移点を有するポリマーが用いられる。従来一般に用いられてきたのはポリビニルブチラールであり、メチルエチルケトン（以後M E Kと略称する）などの有機溶媒にバインダーを溶解して、その中に感光性ハロゲン化銀、還元剤、有機銀塩などの素材を分散ないし溶解して皮膜状に支持体に塗布、乾燥して画像形成層を作成していた。一方、最近、新しくバインダーとしてポリマーラテックスを用いた熱現像感光材料も開発されてきている。

【0005】

熱現像感光材料は、画像露光後、高温（例えば80℃以上）に加熱し、ハロゲン化銀あるいは還元可能な銀塩（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応により、黒色の銀画像を形成する。酸化還元反応は、露光で発生したハロゲン化銀の潜像の触媒作用により促進される。その結果、露光領域に黒色の銀画像が形成される。熱現像感光材料は多くの文献に開示されている（例えば、特許文献3、4参照。）。しかしながら、熱現像処理後も感光性ハロゲン化銀、有機銀塩、還元剤などが残存するので、画像の保存中にプリントアウトが起こり、かぶりが上昇してくるのが大きな問題であった。

【0006】

一方、レーザー光としては、ガスレーザー（Ar+, He-Ne, He-Cd）、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが一般に用いられている。半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いられている。発光波長域も青領域から赤外領域まで幅広い波長領域のレーザーが用いられている。中でも、赤外半導体レーザーは、安価で安定した発光が得られることから特にコンパクトで操作性が良く、手軽に設置場所を選ばないレーザー画像出力システムの設計に適している。熱現像感光材料としてはそのために赤外感光性が要求される。赤外感度を高めるための努力が種々なされてきた。しかしながら、赤外分光増感は一般には不安定で感光材料の保存中に分解して感度が低下する問題を有しており、高感度化とともにその保存安定性の改良が求められてきた。

【0007】**【特許文献1】**

米国特許第3152904号公報

【特許文献2】

米国特許第3457075号公報

【特許文献3】

米国特許第2910377号公報

【特許文献4】

特公昭43-4924号公報

【非特許文献1】

D. H. クロスターべール(Klosterboer)著、「熱によって処理される銀システム(Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセッセーズ・アンド・マテリアルズ(Imaging Processes and Materials)Neblette 第8版、スター(Sturge)、V. ウォールワース(Walworth)、A. シェップ(Shepp) 編集、第9章、第279頁、1989年)

【0008】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明の課題は、前記従来における諸問題を解決し、高い感度と保存安定性に優れ、かつ画像の安定性、特に耐プリント性に優れた熱現像感光材料を提供することを目的とする。

【0009】**【課題を解決するための手段】**

本発明者の上記課題は、下記の手段により達成されることを見い出した。

【0010】

<1> 支持体上に、少なくとも感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤およびバインダーを含有する画像形成層を有してなる熱現像感光材料であって、吸着基と還元基を有する化合物またはその前駆体を含有し、かつ該感光性ハロゲン化銀がイリジウムを含有することを特徴とする熱現像感光材料。

<2> 前記イリジウム含有量がハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-1}$ モルであることを特徴とする<1>に記載の熱現像感光材料。

<3> 前記イリジウム含有量がハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3}$ モルであることを特徴とする<1>または<2>に記載の熱現像感光材料。

<4> 1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、後続反応によってさらに1電子もしくはそれ以上の電子を放出しうる化合物を含有することを特徴とする<1>～<3>のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【0011】

<5> 前記1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、後続反応によってさらに1電子もしくはそれ以上の電子を放出しうる化合物が、下記のタイプ1～5よ

り選ばれる化合物であることを特徴とする<4>に記載の熱現像感光材料。

(タイプ1) 1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続く結合開裂反応を伴って、さらに2電子以上の電子を放出し得る化合物。

(タイプ2) 1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続く結合開裂反応を伴って、さらにもう1電子を放出し得る化合物で、かつ同じ分子内にハロゲン化銀への吸着性基を2つ以上有する化合物。

(タイプ3) 1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続く結合形成過程を経た後に、さらに1電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物。

(タイプ4) 1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続く分子内の環開裂反応を経た後に、さらに1電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物。

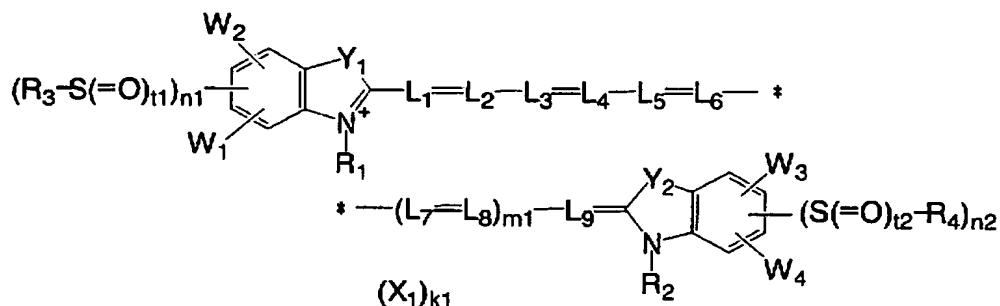
(タイプ5) X-Yで表される化合物においてXは還元性基を、Yは脱離基を表し、Xで表される還元性基が1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続くX-Y結合の開裂反応を伴ってYを脱離してXラジカルを生成し、そこからさらにもう1電子を放出し得る化合物。

<6> 下記一般式(3a)～(3d)で表される分光増感色素の少なくとも1種を含有することを特徴とする<1>～<5>のいずれかに記載の熱現像感光材料。

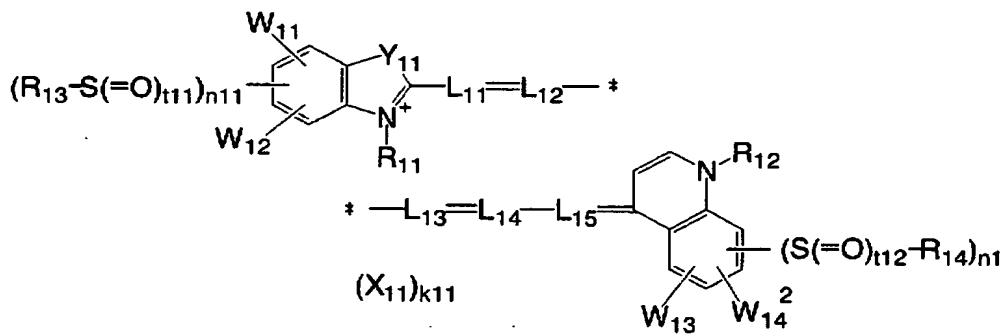
【0012】

【化2】

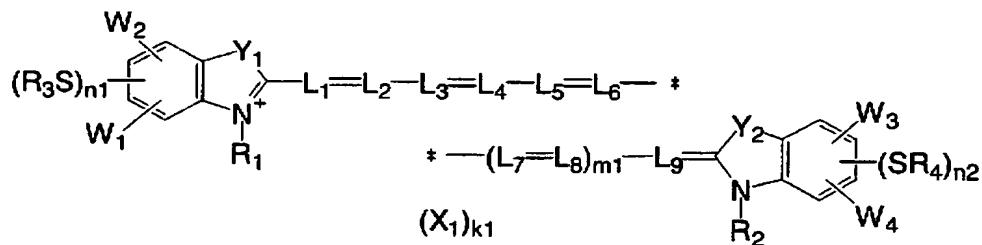
一般式 (3 a)



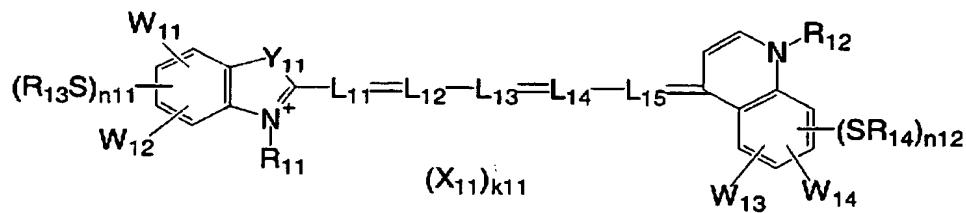
一般式 (3 b)



一般式 (3 c)



一般式 (3 d)



【0013】

式中、Y₁、Y₂及びY₁₁は各々、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、または-

CH=CH-基を表し、L₁～L₉、L₁₁～L₁₅は、各々メチン基を表す。R₁、R₂、R₁₁及びR₁₂は各々、脂肪族基を表す。R₃、R₄、R₁₃及びR₁₄は各々、低級アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、又は複素環基を表す。W₁、W₂、W₃、W₄、W₁₁、W₁₂、W₁₃、及びW₁₄は各々、水素原子、置換基、或いはW₁とW₂、W₃とW₄、W₁₁とW₁₂、W₁₃とW₁₄の間で結合して縮合環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。或いはR₃とW₁、R₃とW₂、R₁₃とW₁₁、R₁₃とW₁₂、R₄とW₃、R₄とW₄、R₁₄とW₁₃、R₁₄とW₁₄の間で結合して5員、6員の縮合環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。X₁及びX₁₁は各々、分子内の電荷を相殺するに必要なイオンを表し、k₁及びk₁₁は各々、分子内の電荷を相殺するに必要なイオンの数を表す。m₁は0又は1を表す。n₁、n₂、n₁₁及びn₁₂は各々、0、1又は2を表す。但し、n₁とn₂、n₁₁及びn₁₂は同じに0とはならない。t₁、t₂、t₁₁、およびt₁₂は、1または2の整数である。

【0014】

<7> 前記画像形成層が、少なくとも下記1) および2) の工程を経ることにより調製された画像形成層塗布液を前記支持体上に塗布することにより形成され得なる<1>～<6>のいずれかに記載の熱現像感光材料。

- 1) 前記感光性ハロゲン化銀銀塩を調製する工程、
- 2) 前記非感光性有機銀塩を調製する工程。

<8> 前記感光性ハロゲン化銀が前記非感光性有機銀塩調製時に添加されることを特徴とする<7>に記載の熱現像感光材料。

<9> 前記感光性ハロゲン化銀の沃化銀含有率が5モル%以上100モル%以下であることを特徴とする<1>～<8>のいずれかに記載の熱現像感光材料。

<10> 前記感光性ハロゲン化銀のうち沃化銀含有率が40モル%以上100モル%以下であることを特徴とする<1>～<9>のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【0015】

【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明の熱現像感光材料は、感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤、及びバインダーを含有する画像形成層を有している。該感光性ハロゲン化銀がイリジウムを含有し、かつ画像形成層もしくは隣接する層が吸着基と還元基を有する化合物またはその前駆体を含有する。画像形成層は単層であっても複数の層より構成されていても良い。また、画像形成層の上に表面保護層、あるいはその反対面にバック層やバック保護層などを有してもよい。

以下にこれらの各層の構成、およびその好ましい成分について詳しく説明する。

【0016】

1. 感光性ハロゲン化銀

1) イリジウム

本発明の感光性ハロゲン化銀（以後、単にハロゲン化銀とも記する）は、イリジウムを含有する。イリジウムを含有する部位は特に限定がなく、イリジウム化合物をハロゲン化銀の調製時にどの段階で加えても良い。例えば、粒子形成過程の最初の段階に存在していても、粒子形成の後期の段階、あるいは粒子成長時に加えても良い。

【0017】

本発明に用いられるイリジウム化合物として、水溶性イリジウム化合物を用いることができる。そのようなイリジウム化合物の例には、ハロゲン化イリジウム（I₃I）化合物、ハロゲン化イリジウム（IV）化合物、および配位子としてのハロゲン、アミン類、オキサレート等を含有するイリジウム錯塩が含まれる。そのような塩には、ヘキサクロロイリジウム（I₃I）および（IV）錯塩、ヘキサミンイリジウム（I₃I）および（IV）錯塩、およびトリオキサレートイリジウム（I₃I）および（IV）錯塩が含まれる。本発明では、これらの化合物の内の3価および4価の化合物の組合せを用いても良い。これらのイリジウム化合物を水または他の好適な溶媒の溶液にして用いても良い。上記イリジウム化合物溶液を安定化するために、通常用いられる方法を用いても良い。特に、ハロゲン化水素（例えば、塩酸、臭化水素酸）、またはハロゲン化アルカリ（例えば、KCl、NaCl、KBr、NaBr）の水溶液を上記の溶液に加えても良い。

。水溶性イリジウム化合物を用いる代わりに、イリジウムでドーピングした他のハロゲン化銀粒子をハロゲン化銀粒子作成時に用いても良く、そして上記イリジウム化合物を上記系内に溶解する。

【0018】

以下に本発明に用いられるイリジウム化合物の具体例として、塩化第一イリジウム（III）、臭化第一イリジウム（III）、塩化第二イリジウム（IV）、ヘキサクロロイリジウム（III）酸ナトリウム、ヘキサクロロイリジウム（III）塩、ヘキサアミンイリジウム（IV）塩、トリオギザラトイリジウム（III）塩、トリオギザラトイリジウム（IV）塩などのハロゲンアミン類やオギザラト錯塩類が挙げられるが、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

【0019】

本発明のハロゲン化銀に用いられるイリジウムの量は、ハロゲン化銀1モル当たり、 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-1}$ 、より好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3}$ の範囲である。

【0020】

2) 重金属

本発明の感光性ハロゲン化銀は、イリジムとともに他の重金属を含有しても良い。具体的には、本発明の感光性ハロゲン化銀は、周期律表（第1～18族までを示す）の第8族～第10族の金属または金属錯体を含有することができる。周期律表の第8族～第10族の金属または金属錯体の中心金属として好ましくは、ロジウム、ルテニウム、鉄、コバルト、クロム、オスミウム、およびレニウムである。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属及び異種金属の錯体を2種以上併用してもよい。

【0021】

これら金属の好ましい含有率は、銀1モルに対し 1×10^{-9} モルから 1×10^{-3} モルの範囲である。これらの重金属や金属錯体及びそれらの添加法については特開平7-225449号、特開平11-65021号段落番号0018～0024、特開平11-119374号段落番号0227～0240に記載されている。

【0022】

3) イリジウム、およびその他の重金属のドープ方法

本発明においては、イリジウム、およびその他の重金属の六シアノ金属錯体を用いてハロゲン化銀粒子にドープするのが好ましい。六シアノ金属錯体としては、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Rh}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、および $[\text{Re}(\text{CN})_6]^{3-}$ などが挙げられる。本発明においては六シアノFe錯体が好ましい。

【0023】

六シアノ金属錯体は、水溶液中でイオンの形で存在するので対陽イオンは重要ではないが、水と混和しやすく、ハロゲン化銀乳剤の沈澱操作に適合しているナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオンおよびリチウムイオン等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオン（例えばテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラ（n-ブチル）アンモニウムイオン）を用いることが好ましい。

【0024】

六シアノ金属錯体は、水の他に水と混和しうる適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等）との混合溶媒やゼラチンと混和して添加することができる。

【0025】

六シアノ金属錯体をハロゲン化銀粒子最表面に存在させるには、六シアノ金属錯体を、粒子形成に使用する硝酸銀水溶液を添加終了した後、硫黄増感、セレン増感およびテルル増感のカルコゲン増感や金増感等の貴金属増感を行う化学増感工程の前までの仕込工程終了前、水洗工程中、分散工程中、または化学増感工程前に直接添加する。ハロゲン化銀微粒子を成長させないためには、粒子形成後速やかに六シアノ金属錯体を添加することが好ましく、仕込工程終了前に添加することが好ましい。

【0026】

尚、六シアノ金属錯体の添加は、粒子形成のために添加する硝酸銀の総量の96質量%を添加した後から開始してもよく、98質量%添加した後から開始するのがより好ましく、99質量%添加した後が特に好ましい。

これら六シアノ金属錯体を粒子形成の完了する直前の硝酸銀水溶液を添加した後に添加すると、ハロゲン化銀粒子最表面に吸着することができ、そのほとんどが粒子表面の銀イオンと難溶性の塩を形成する。例えば、六シアノ鉄（II）の銀塩は、AgIよりも難溶性の塩であるため、微粒子による再溶解を防ぐことができ、粒子サイズが小さいハロゲン化銀微粒子を製造することが可能である。

【0027】

さらに本発明に用いられるハロゲン化銀粒子に含有することのできる金属原子（例えば $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ）、ハロゲン化銀乳剤の脱塩法や化学増感法については特開平11-84574号段落番号0046～0050、特開平11-65021号段落番号0025～0031、特開平11-119374号段落番号0242～0250に記載されている。

【0028】

4) ハロゲン組成

本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀のハロゲン組成は特に制限はないが、ヨウ化銀含有率が5モル%以上、100モル%以下と高い組成のものであることが好ましい。残りは特に制限はなく、塩化銀、臭化銀またはチオシアン酸銀や燐酸銀などの有機銀塩から選ぶことができるが、特に臭化銀、塩化銀であることが好ましい。この様なヨウ化銀含有率が高い組成のハロゲン化銀を用いることによって、現像処理後の画像保存性、特に光照射によるカブリの増加が著しく小さい好ましい熱現像感光材料が設計できる。

【0029】

さらに、ヨウ化銀含有率が40モル%以上100モル%以下であると好ましく、特に85モル%以上100モル%以下、ないし90モル%以上100モル%以下であることが処理後の光照射に対する画像保存性の観点では極めて好ましい。

【0030】

粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がス

テップ状に変化したものでもよく、或いは連続的に変化したものでもよい。また、コア／シェル構造を有するハロゲン化銀粒子も好ましく用いることができる。構造として好ましいものは2～5重構造であり、より好ましくは2～4重構造のコア／シェル粒子を用いることができる。コア部のヨウ化銀含有率が高いコア高ヨウ化銀構造、またはシェル部のヨウ化銀含有率が高いシェル高ヨウ化銀構造も好ましく用いることができる。また、粒子の表面にエピタキシャル部分とした塩化銀や臭化銀を局在させる技術も好ましく用いることができる。

【0031】

5) 粒子サイズ

本発明に用いる高ヨウ化銀のハロゲン化銀については、粒子サイズは特に重要なである。ハロゲン化銀のサイズが大きいと、必要な最高濃度を達成するために必要なハロゲン化銀の塗布量が増加する。本発明者は、本発明で好ましく用いられるヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀は、その塗布量が多いと現像が著しく抑制され低感化するとともに現像の時間に対する濃度安定性が悪化し好ましくなく、そのため一定以上の粒子サイズでは所定の現像時間で最高濃度が得られないことを見出した。一方、その添加量を制限すればヨウ化銀ながら十分な現像性を有することを発見した。

【0032】

この様に高ヨウ化銀を用いた場合、十分な最高光学濃度を達成するためには、ハロゲン化銀粒子のサイズは従来の臭化銀や低ヨウド含量のヨウ臭化銀に比べて十分に小さいことが必要である。好ましいハロゲン化銀の粒子サイズは5 nm以上70 nm以下であり、さらに5 nm以上55 nm以下であることが好ましい。特に好ましくは10 nm以上45 nm以下である。ここでいう粒子サイズとは、電子顕微鏡により観察した投影面積と同面積の円像に換算したときの直径の平均をいう。

【0033】

6) 塗布量

この様なハロゲン化銀粒子の塗布量は、後述する非感光性有機銀塩の銀1モルに対して0.5モル%以上1.5モル%以下、好ましくは0.5モル%以上1.2モ

ル%以下、10モル%以下であることがさらに好ましい。1モル%以上9モル%以下であることがより好ましく、特に好ましくは1モル%以上7モル%以下である。本発明者の見出したヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀による著しい現像抑制を押さえるためには、この添加量の選択は極めて重要である。

【0034】

7) 粒子形成方法

感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており、例えば、リサーチディスクロージャー1978年6月の第17029号、および米国特許第3,700,458号に記載されている方法を用いることができるが、具体的にはゼラチンあるいは他のポリマー溶液中に銀供給化合物及びハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀を調製し、その後で有機銀塩と混合する方法を用いる。また、特開平11-119374号公報の段落番号0217~0224に記載されている方法、特開平11-352627号、特願2000-42336号記載の方法も好ましい。

【0035】

8) 粒子形状

本発明におけるハロゲン化銀粒子の形状としては、立方体、八面体、十二面体、十四面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、本発明においては特に十二面体、十四面体が好ましい。ここでいう十二面体粒子とは、(001)、{1(-1)0}、{101}面を有する粒子で、十四面体粒子とは、(001)、{100}、{101}面を有する粒子である。ここで{100}は、(100)面と等価な面指数を持つ結晶面群を表す。

本発明の沃化銀は任意の β 相および γ 相含有率を取ることができる。上記の β 相とは六方晶系のウルツァイト構造を有する高沃化銀構造を指し、 γ 相とは立方晶系のジンクブレンド構造を有する高沃化銀構造を指す。

ここでいう平均 γ 相比率とは、C. R. Berry (ベリー) により提案された手法を用いて決定されるものである。この手法は、粉末X線回折法での沃化銀 β 相(100)、(101)、(002)と γ 相(111)によるピーク比を元にして

決定するもので、詳細については例えば、Physical Review, Volume 161, Number 3, Page 848-851, 1967年を参考にすることができる。

沃化銀の平板粒子の形成方法に関しては、特開昭59-119350、特開昭59-119344に記載の方法が好ましく用いられる。12面体、14面体、8面体に関しては、特願2002-081020、同2002-87955、同2002-91756を参考にして調製することができる。

本発明のヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀は複雑な形態を取り得るが、好ましい形態は例えば、R. L. JENKINS et al. J. of Phot. Sci. Vol. 28 (1980) のp 164-Fig 1に示されているような接合粒子が挙げられる。同Fig. 1に示されているような平板状粒子も好ましく用いられる。ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数（ミラー指数）については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が高い[100]面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。ミラー指数[100]面の比率は増感色素の吸着における[111]面と[100]面との吸着依存性を利用したT. Taniguchi; J. Imaging Sci., 29, 165 (1985年)に記載の方法により求めることができる。

【0036】

9) ゼラチン

本発明に用いる感光性ハロゲン化銀乳剤に含有されるゼラチンとしては、種々のゼラチンが使用することができる。感光性ハロゲン化銀乳剤の有機銀塩含有塗布液中での分散状態を良好に維持することが必要であり、分子量は、10,000～1,000,000の低分子量ゼラチンを使用することが好ましい。また、フタル化処理したゼラチンを用いることも好ましい。これらのゼラチンは粒子形成時あるいは脱塩処理後の分散時に使用してもよいが、粒子形成時に使用することが好ましい。

【0037】

10) 化学増感

本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、未化学増感でもよいが、カルコゲン増感法、金増感法、還元増感法の少なくとも1つの方法で化学増感されるのが好ましい。カルコゲン増感法としては、硫黄増感法、セレン増感法およびテルル増感法が挙げられる。

【0038】

硫黄増感においては、不安定硫黄化合物を用い、P. Grafkides著、*Chimie et Physique Photographique* (Paul Momtel社刊、1987年、第5版)、*Research Disclosure*誌307巻307105号などに記載されている不安定硫黄化合物を用いる事が出来る。

具体的には、チオ硫酸塩（例えばハイポ）、チオ尿素類（例えば、ジフェニルチオ尿素、トリエチルチオ尿素、N-エチル-N'-(4-メチル-2-チアゾリル)チオ尿素、カルボキシメチルトリメチルチオ尿素）、チオアミド類（例えば、チオアセトアミド）、ローダニン類（例えば、ジエチルローダニン、5-ベンジリデン-N-エチルローダニン）、フォスフィンスルフィド類（例えば、トリメチルフォスフィンスルフィド）、チオヒダントイン類、4-オキソ-オキサゾリジン-2-チオン類、ジスルフィド類またはポリスルフィド類（例えば、ジモルフォリンジスルフィド、シスチン、レンチオニン）、ポリチオニン酸塩、元素状硫黄などの公知の硫黄化合物および活性ゼラチンなども用いることができる。特にチオ硫酸塩、チオ尿素類とローダニン類が好ましい。

【0039】

セレン増感においては、不安定セレン化合物を用い、特公昭43-13489号、同44-15748号、特開平4-25832号、同4-109340号、同4-271341号、同5-40324号、同5-11385号、特願平4-202415号、同4-330495号、同4-333030号、同5-4203号、同5-4204号、同5-106977号、同5-236538号、同5-241642号、同5-286916号などに記載されているセレン化合物を用いる事が出来る。

【0040】

具体的には、コロイド状金属セレン、セレノ尿素類（例えば、N, N-ジメチルセレノ尿素、トリフルオルメチルカルボニルートリメチルセレノ尿素、アセチルートリメチルセレノ尿素）、セレノアミド類（例えば、セレノアミド、N, N-ジエチルフェニルセレノアミド）、 fosfphinセレニド類（例えば、トリフェニルfosfphinセレニド、ペンタフルオロフェニルートリフェニルfosfphinセレニド）、セレノfosfate類（例えば、トリ-p-トリルセレノfosfate、トリ-n-ブチルセレノfosfate）、セレノケトン類（例えば、セレノベンゾフェノン）、イソセレノシアネート類、セレノカルボン酸類、セレノエステル類、ジアシルセレニド類などを用いればよい。またさらに、特公昭46-4553号、同52-34492号などに記載の非不安定セレン化合物、例えば亜セレン酸、セレノシアン酸塩、セレナゾール類、セレニド類なども用いる事が出来る。特に、fosfphinセレニド類、セレノ尿素類とセレノシアン酸塩が好ましい。

【0041】

テルル増感においては、不安定テルル化合物を用い、特開平4-224595号、同4-271341号、同4-333043号、同5-303157号、同6-27573号、同6-175258号、同6-180478号、同6-208186号、同6-208184号、同6-317867号、同7-140579号、同7-301879号、同7-301880号などに記載されている不安定テルル化合物を用いる事が出来る。

【0042】

具体的には、fosfphinテルリド類（例えば、ブチル-ジイソプロピルfosfphinテルリド、トリブチルfosfphinテルリド、トリブトキシfosfphinテルリド、エトキシ-ジフェニルfosfphinテルリド）、ジアシル（ジ）テルリド類（例えば、ビス（ジフェニルカルバモイル）ジテルリド、ビス（N-フェニル-N-メチルカルバモイル）ジテルリド、ビス（N-フェニル-N-メチルカルバモイル）テルリド、ビス（N-フェニル-N-ベンジルカルバモイル）テルリド、ビス（エトキシカルボニル）テルリド）、テルロ尿素類（例えば、N

、N'-ジメチルエチレンテルロ尿素、N, N'-ジフェニルエチレンテルロ尿素) テルロアミド類、テルロエステル類などを用いれば良い。特に、ジアシル(ジ)テルリド類とフォスフィンテルリド類が好ましく、特に特開平11-65021号段落番号0030に記載の文献に記載の化合物、特開平5-313284号中の一般式(II), (III), (IV)で示される化合物がより好ましい。

【0043】

本発明におけるカルコゲン増感としては、セレン増感とテルル増感が好ましく、特にテルル増感が好ましい。

【0044】

金増感においては、P. Grafkides著、Chimie et Physique Photographique (Paul Montel社刊、1987年、第5版)、Research Disclosure誌307巻307105号に記載されている金増感剤を用いることができる。具体的には、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレニドなどでありこれらにくわえて、米国特許第2642361号、同5049484号、同5049485号、同5169751号、同5252455号、ベルギー特許第691857などに記載の金化合物も用いることが出来る。またP. Grafkides著、Chimie et Physique Photographique (Paul Montel社刊、1987年、第5版)、Research Disclosure誌307巻307105号に記載されている金以外の、白金、パラジウム、イリジウムなどの貴金属塩を用いる事も出来る。

【0045】

金増感は単独で用いることもできるが、前記のカルコゲン増感と組み合わせて用いることが好ましい。具体的には金硫黄増感、金セレン増感、金テルル増感、金硫黄セレン増感、金硫黄テルル増感、金セレンテルル増感、金硫黄セレンテルル増感である。

【0046】

本発明においては、化学増感は粒子形成後で塗布前であればいかなる時期でも

可能であり、脱塩後、（1）分光増感前、（2）分光増感と同時、（3）分光増感後、（4）塗布直前等があり得る。

【0047】

本発明で用いることのできるカルコゲン増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等によって変わるが、ハロゲン化銀1モル当たり 10^{-8} ～ 10^{-1} モル、好ましくは 10^{-7} ～ 10^{-2} モル程度を用いる。

同様に、本発明で用いることのできる金増感剤の添加量は種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀1モル当たり 10^{-7} モル～ 10^{-2} モル、より好ましくは 10^{-6} モル～ 5×10^{-3} モルである。この乳剤を化学増感する環境条件としてはいかなる条件でも選択可能ではあるが、pAgとしては8以下、好ましくは7.0以下より6.5以下、とくに6.0以下、およびpAgが1.5以上、好ましくは2.0以上、特に好ましくは2.5以上の条件であり、pHとしては3～10、好ましくは4～9、温度としては20～95℃、好ましくは25～80℃程度である。

【0048】

本発明においてカルコゲン増感や金増感に加えて、さらに還元増感も併用することができる。とくにカルコゲン増感と還元増感を併用するのが好ましい。

還元増感法の具体的な化合物としてはアスコルビン酸、二酸化チオ尿素、ジメチルアミンボランが好ましく、その他に塩化第一スズ、アミノイミノメタンスルフィン酸、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることが好ましい。還元増感剤の添加は、結晶成長から塗布直前の調製工程までの感光乳剤製造工程のどの過程でもよい。また、乳剤のpHを8以上またはpAgを4以下に保持して熟成することにより還元増感することも好ましく、粒子形成中に銀イオンのシングルアディション部分を導入することにより還元増感することも好ましい。

還元増感剤の添加量としては、同様に種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀1モル当たり 10^{-7} モル～ 10^{-1} モル、より好ましくは 10^{-6} モル～ 5×10^{-2} モルである。

【0049】

本発明のハロゲン化銀乳剤には、欧州特許公開第293, 917号公報に示される方法により、チオスルfonyl酸化合物を添加してもよい。

本発明における感光性ハロゲン化銀は、金増感、カルコゲン増感の少なくとも1つの方法で化学増感されていることが高感度の熱現像感光材料を設計する点から好ましい。

【0050】

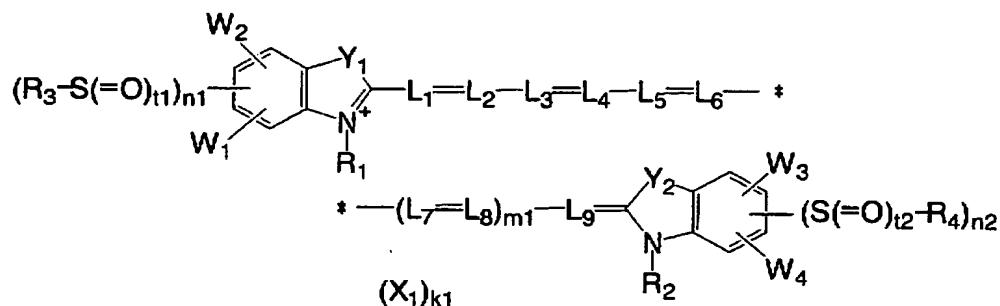
11) 分光増感色素

本発明の感光性ハロゲン化銀の分光増感色素について特に制限はないが、下記の一般式(3a)～(3d)から選ばれる分光増感色素の少なくとも一種によつて分光増感されることが好ましい。以下に詳細に説明する。

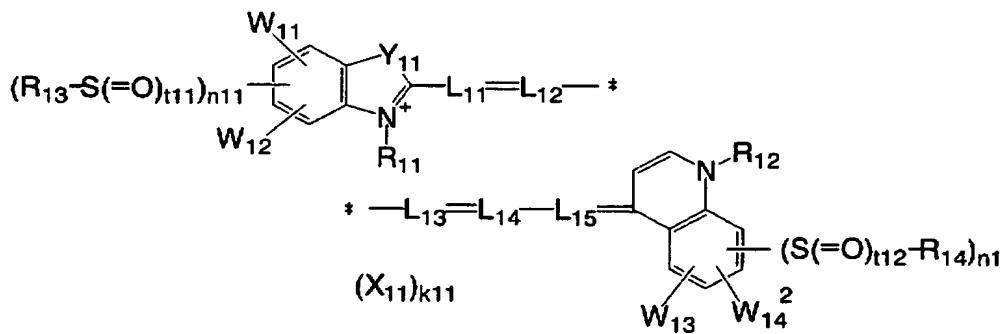
【0051】

【化3】

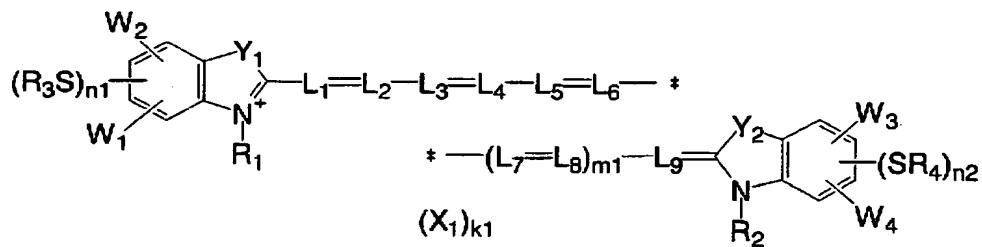
一般式 (3 a)



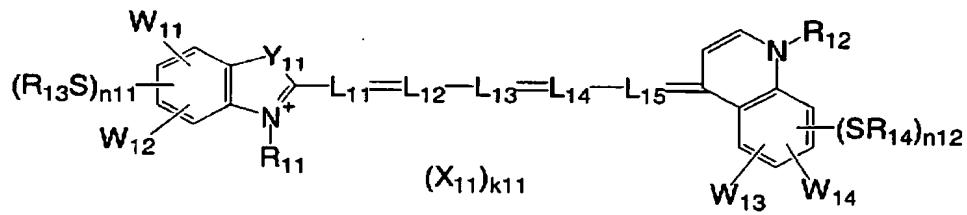
一般式 (3 b)



一般式 (3 c)



一般式 (3 d)



【0052】

式中、Y₁、Y₂及びY₁₁は各々、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、または－

$\text{CH}=\text{CH}-$ 基を表し、 $\text{L}_1 \sim \text{L}_9$ 、 $\text{L}_{11} \sim \text{L}_{15}$ は、各々メチル基を表す。 R_1 、 R_2 、 R_{11} 及び R_{12} は各々、脂肪族基を表す。 R_3 、 R_4 、 R_{13} 及び R_{14} は各々、低級アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、又は複素環基を表す。 W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 、 W_{11} 、 W_{12} 、 W_{13} 、及び W_{14} は各々、水素原子、置換基、或いは W_1 と W_2 、 W_3 と W_4 、 W_{11} と W_{12} 、 W_{13} と W_{14} の間で結合して縮合環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。或いは R_3 と W_1 、 R_3 と W_2 、 R_{13} と W_{11} 、 R_{13} と W_{12} 、 R_4 と W_3 、 R_4 と W_4 、 R_{14} と W_{13} 、 R_{14} と W_{14} の間で結合して5員、6員の縮合環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 X_1 及び X_{11} は各々、分子内の電荷を相殺するに必要なイオンを表し、 k_1 及び k_{11} は各々、分子内の電荷を相殺するに必要なイオンの数を表す。 m_1 は0又は1を表す。 n_1 、 n_2 、 n_{11} 及び n_{12} は各々、0、1又は2を表す。但し、 n_1 と n_2 、 n_{11} 及び n_{12} は同じに0とはならない。 t_1 、 t_2 、 t_{11} 、および t_{12} は、1または2の整数である。

【0053】

前記一般式一般式（3a）～（3d）において、 R_1 、 R_2 、 R_{11} 及び R_{12} で各々、示される脂肪族基としては、例えば、炭素原子数1～10の分岐或は直鎖のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、iso-ペンチル基、2-エチル-ヘキシル基、オクチル基、デシル基等）、炭素原子数3～10のアルケニル基（例えば、2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチル-3-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチル-3-ブテニル基、4-ヘキセニル基等）、炭素原子数7～10のアラルキル基（例えば、ベンジル基、フェネチル基等）が挙げられる。上述した基は、更に、低級アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等）、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、ビニル基、アリール基（例えば、フェニル基、p-トリル基、p-ブロモフェニル基等）、トリフルオロメチル基、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基、p-トリルオキシ基等）、シアノ基、スルホニル基（例えば、メタンスルホニル基、トリフルオロメタンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基等）、アルコキシカルボニル基（例えば、エトキシカル

ボニル基、ブトキシカルボニル基等)、アミノ基(例えば、アミノ基、ビスカルボキシメチルアミノ基等)、アリール基(例えば、フェニル基、カルボキシフェニル基等)、複素環基(例えば、テトラヒドロフルフリル、2-ピロリジノン-1-イル基等)、アシル基(例えば、アセチル基、ベンゾイル基等)、ウレイド基(例えば、ウレイド基、3-メチルウレイド基、3-フェニルウレイド基等)、チオウレイド基(例えば、チオウレイド基、3-メチルチオウレイド基等)、

【0054】

アルキルチオ基(例えば、メチルチオ、エチルチオ基等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基等)、複素環チオ基(例えば、2-チエニルチオ基、3-チエニルチオ、2-イミダゾリルチオ基等)、カルボニルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、アシルアミノ基(例えば、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ基等)、チオアミド基(例えば、チオアセトアミド基、チオベンゾイルアミノ基等)等の基、あるいは、例えば、スルホ基、カルボキシ基、ホスフォノ基、スルファート基、ヒドロキシ基、

【0055】

メルカプト基、スルフィノ基、カルバモイル基(例えば、カルバモイル基、N-メチルカルバモイル基、N, N-テトラメチレンカルバモイル基等)、スルファモイル基(例えば、スルファモイル基、N, N-3-オキサベンタメチレンアミノスルホニル基等)、スルホニアミド基(例えば、メタンスルホニアミド、ブタンスルホニアミド基等)、スルホニルアミノカルボニル基(例えば、メタンスルホニルアミノカルボニル、エタンスルホニルアミノカルボニル基等)、アシルアミノスルホニル基(例えば、アセトアミドスルホニル、メトキシアセトアミドスルホニル基等)、アシルアミノカルボニル基(例えば、アセトアミドカルボニル、メトキシアセトアミドカルボニル基等)、スルフィニルアミノカルボニル基(例えば、メタンスルフィニルアミノカルボニル、エタンスルフィニルアミノカルボニル基等)、等の親水性の基で置換されていても良い。

【0056】

これら親水性の基を置換した脂肪族基の具体的な例としては、カルボキシメチル、カルボキシエチル、カルボキシブチル、カルボキシペンチル、3-スルファート

ブチル、3-スルホプロピル、2-ヒドロキシ-3-スルホプロピル基、4-スルホブチル、5-スルホペンチル、3-スルホペンチル、3-スルフィノブチル、3-ホスフォノプロピル、ヒドロキシエチル、N-メタノスルホニルカルバモイルメチル、2-カルボキシ-2-プロペニル、o-スルホベンジル、p-スルホフェニル、p-カルボキシベンジル等の各基が挙げられる。

【0057】

R₃、R₄、R₁₃及びR₁₄で各々、表される低級アルキル基としては例えば、アルキル基として炭素数5以下の直鎖、分岐の基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、イソプロピル基などが挙げられる。シクロアルキル基としては例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基などが挙げられる。アルケニル基としては例えば、2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチル-3-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチル-3-ブテニル基、4-ヘキセニル基等が挙げられ、アラルキル基としては例えば、ベンジル基、フェネチル基、p-メトキシフェニルメチル基、o-アセチルアミノフェニルエチル基などが挙げられ、アリール基としては置換、非置換のものを含み、例えば、フェニル基、2-ナフチル基、1-ナフチル基、o-トリル基、o-メトキシフェニル基、m-クロロフェニル基、m-ブロモフェニル基、p-トリル基、p-エトキシフェニル基などの基が挙げられ、複素環基としては置換、非置換のものを含み、例えば、2-フリル基、5-メチル-2-フリル基、2-チエニル基、3-チエニル基、2-イミダゾリル基、2-メチル-1-イミダゾリル基、4-フェニル-2-チアゾリル基、5-ヒドロキシ-2-ベンゾチアゾリル基、2-ピリジル基、1-ピロリル基などの基が挙げられる。

【0058】

これらの各基には低級アルキル基（例えば、メチル基、エチル基等）、低級アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基等）、ヒドロキシ基、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子）、アリール基（例えば、フェニル基、トリル基、クロロフェニル基等）メルカプト基、低級アルキルチオ基（例えば、メトルチオ基、エチルチオ基等）等の基が置換できる。

【0059】

W₁～W₄、W₁₁～W₁₄で各々、示される置換基は具体的には、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基等）、アリール基（単環並びに多環のものを含み、例えば、フェニル基、ナフチル基等）、複素環基（例えば、チエニル、フリル、ピリジル、カルバゾリル、ピロリル、インドリル等の各基）、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、ビニル基、アリール基（例えば、フェニル基、p-トトリル基、p-ブロモフェニル基等）、トリフルオロメチル基、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基、p-トトリルオキシ基等）、スルホニル基（例えば、メタンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基等）、アルコキカルボニル基（例えば、エトキカルボニル基、ブトキカルボニル基等）、アミノ基（例えば、アミノ基、ビスカルボキシメチルアミノ基等）、アリール基（例えば、フェニル基、カルボキシフェニル基等）、複素環基（例えば、テトラヒドロフルフリル、2-ピロリジノン-1-イル基等）、アシル基（例えば、アセチル基、ベンゾイル基等）、ウレイド基（例えば、ウレイド基、3-メチルウレイド基、3-フェニルウレイド基等）、チオウレイド基（例えば、チオウレイド基、3-メチルチオウレイド基等）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ、エチルチオ基等）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ基等）、ヒドロキシ基、スチリル基等が挙げられる。

【0060】

これらの基にはR₁等で示される脂肪族基の説明で挙げた基が置換でき、置換されたアルキル基の具体例としては、例えば、2-メトキシエチル、2-ヒドロキシエチル、3-エトキカルボニルプロピル、2-カルバモイルエチル、2-メタンスルホニルエチル、3-メタンスルホニルアミノプロピル、ベンジル、フェニル、カルボキメチル、カルボキシエチル、アリル、2-フリルエチル等の各基が挙げられ、置換されたアリール基の具体例としては、例えば、p-カルボキシフェニル、p-N, N-ジメチルアミノフェニル、p-モルフォリノフェニル、p-メトキシフェニル、3, 4-ジメトキシフェニル、3, 4-メチレンジオキシフェニル、3-クロロフェニル、p-ニトロフェニル基の各基が挙げられ、置換された複素環基の具体例としては、例えば、5-クロロ-2-ピリジル、

5-エトキシカルボニル-2-ピリジル、5-カルバモイル-2-ピリジル等の各基が挙げられる。

【0061】

W_1 と W_2 、 W_3 と W_4 、 W_{11} と W_{12} 、 W_{13} と W_{14} 、 R_3 と W_1 、 R_3 と W_2 、 R_{13} と W_{11} 、 R_{13} と W_{12} 、 R_4 と W_3 、 R_4 と W_4 、 R_{14} と W_{13} 、 R_{14} と W_{14} の間が各々、互いに連結して形成することができる縮合環としては、例えば、5員、6員の飽和又は不飽和の縮合炭素環が挙げられる。これらの縮合環上には任意の位置に置換することができ、これら置換される基としては前述の脂肪族基に置換できる基で説明した基が挙げられる。

【0062】

前記一般式（3a）～（3d）に於て、 L_1 ～ L_9 、 L_{11} ～ L_{15} で示されるメチル基は各々、独立に置換もしくは未置換メチル基を表す。置換される基の具体例としては、置換もしくは無置換の、低級アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、iso-プロピル基、ベンジル基等）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基、ナフトキシ基等）、アリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基、p-トリル基、o-カルボキシフェニル基等）、-N（ V_1 、 V_2 ）、-SR又は複素環基（例えば、2-チエニル基、2-フリル基、N、N'-ビス（メトキシエチル）バルビツール酸基等）を表す。ここでRは前述したような低級アルキル基、アリール基又は複素環基を表し、 V_1 と V_2 は各々、置換もしくは無置換の、低級アルキル基又はアリール基を表し、 V_1 と V_2 とは互いに連結して5員又は6員の含窒素複素環を形成することもできる。また、メチル基はお互いに隣接するメチル基同士、或いは一つ隔たったメチル基と互いに連結して5員又は6員環を形成することができる。

【0063】

前記一般式（3a）～（3d）で示される化合物に於て、カチオン或いはアニオンの電荷を有する基が置換されている場合には各々、分子内の電荷が相殺するよう当量のアニオン或いはカチオンで対イオンが形成される。例えば、 X_1 、 X_{11} で各々、示される分子内の電荷を相殺するに必要なイオンに於いてカチオンの具体例としては、プロトン、有機アンモニウムイオン（例えば、トリエチルア

ンモニウム、トリエタノールアンモニウム等の各イオン)、無機カチオン(例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等の各カチオン)が挙げられ、酸アニオンの具体例としては例えば、ハロゲンイオン(例えば塩素イオン、臭素イオン、沃素イオン等)、p-トルエンスルホン酸イオン、過塩素酸イオン、4フッ化ホウ素イオン、硫酸イオン、メチル硫酸イオン、エチル硫酸イオン、メタンスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン等が挙げられる。

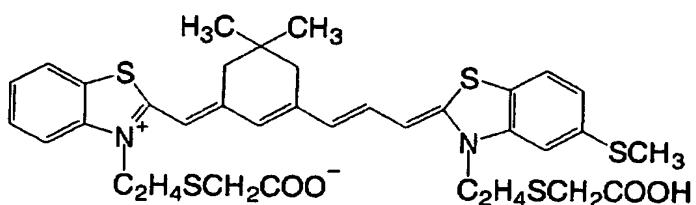
【0064】

以下に、上記一般式(3a)～(3d)で表される感光色素の具体例を示すが、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

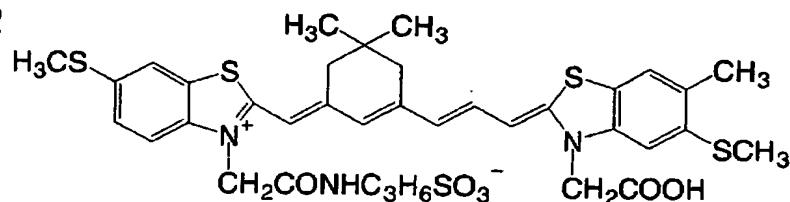
【0065】

【化4】

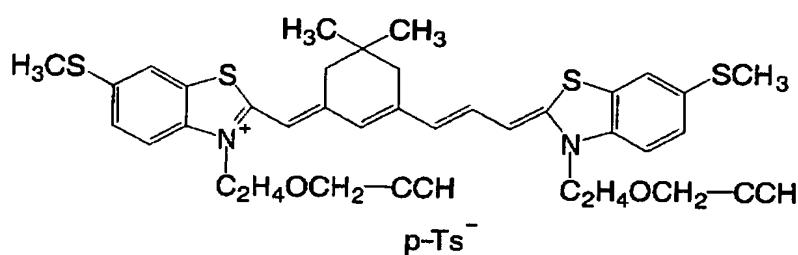
No. 1



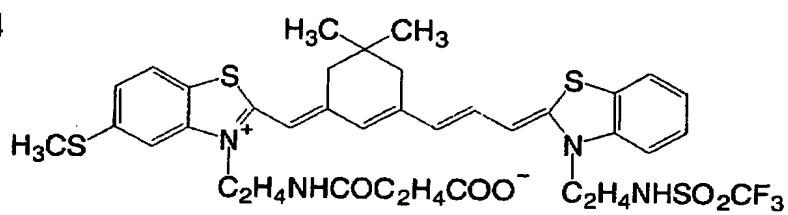
No. 2



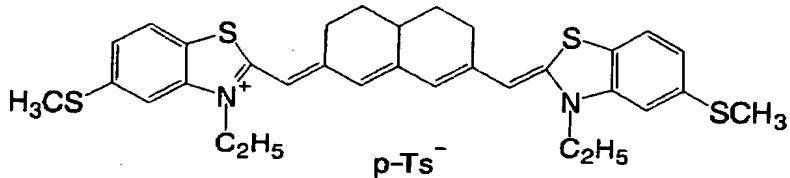
No. 3



No. 4



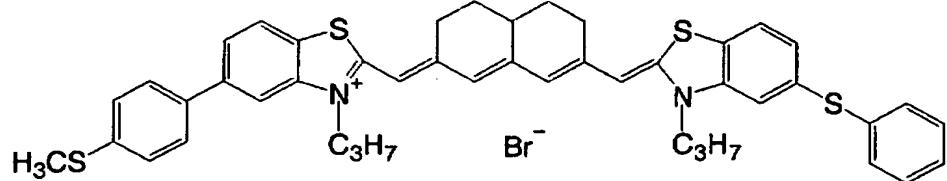
No. 5



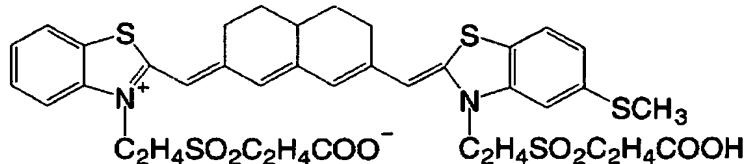
【0066】

【化5】

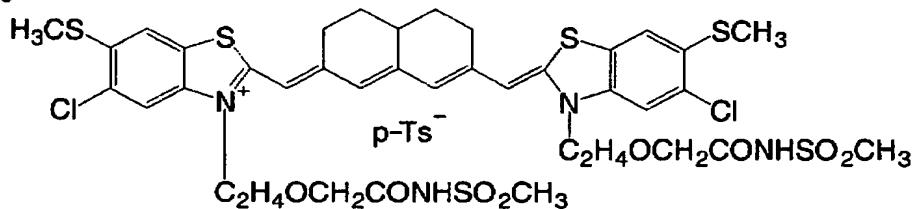
No. 6



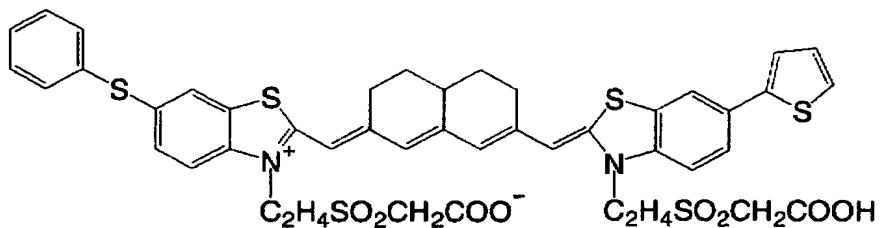
No. 7



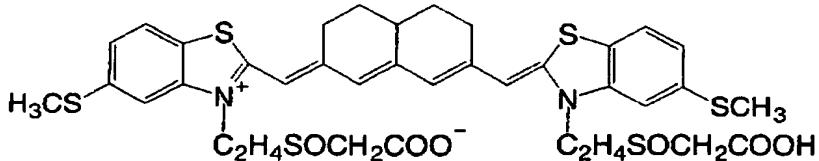
No. 8



No. 9



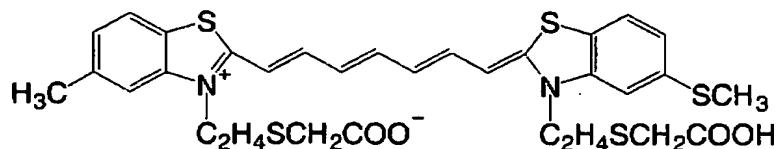
No. 10



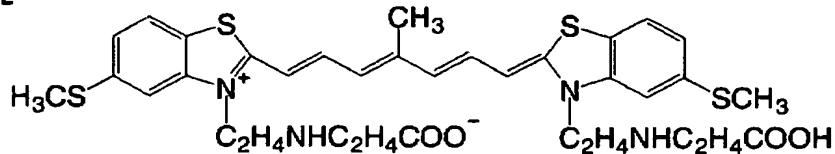
【0067】

【化6】

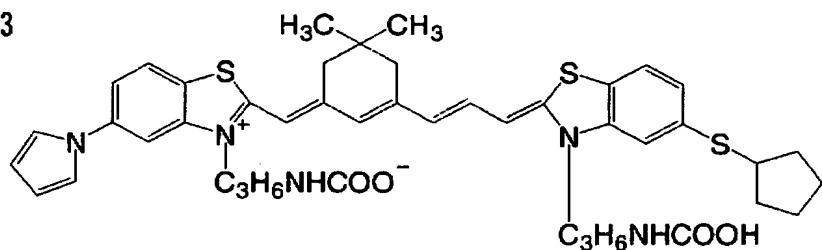
No. 11



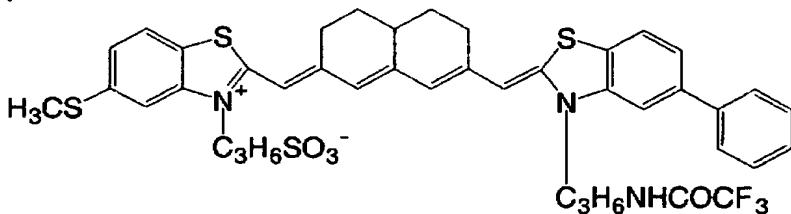
No. 12



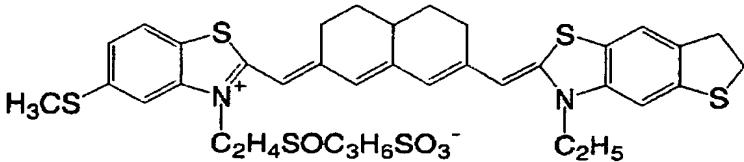
No. 13



No. 14



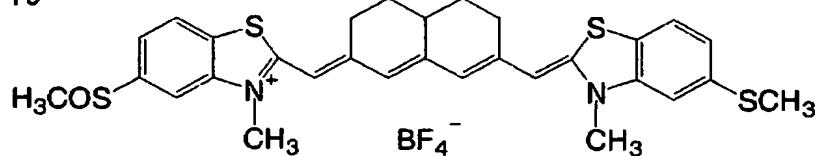
No. 15



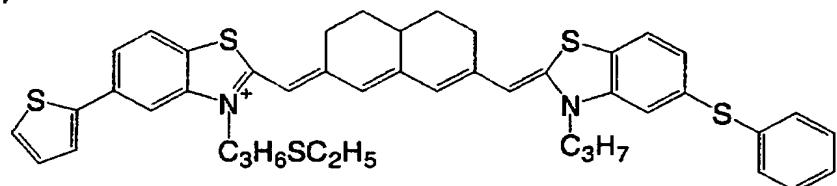
【0068】

【化7】

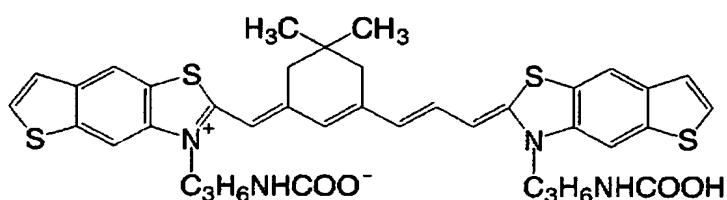
No. 16



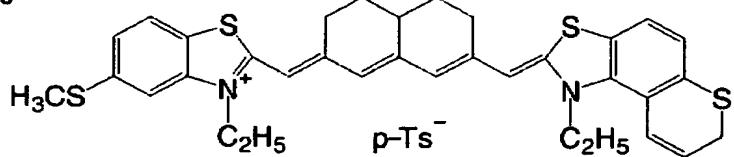
No. 17



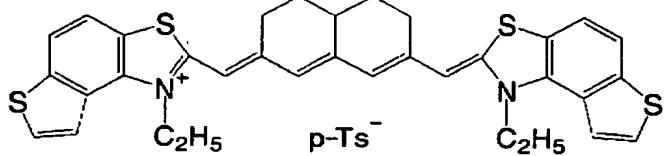
No. 18



No. 19



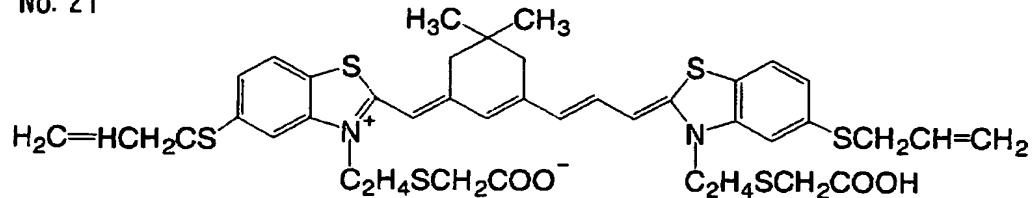
No. 20



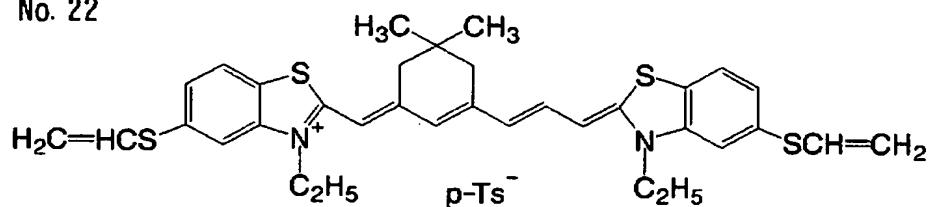
【0069】

【化8】

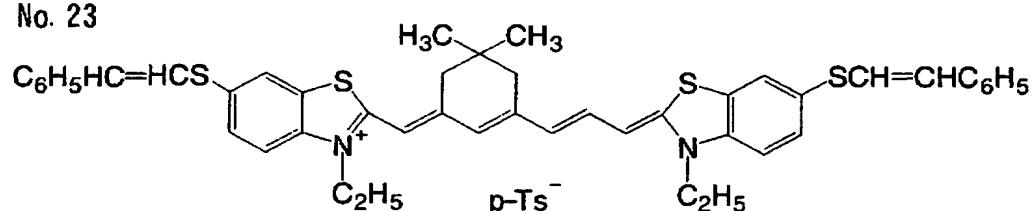
No. 21



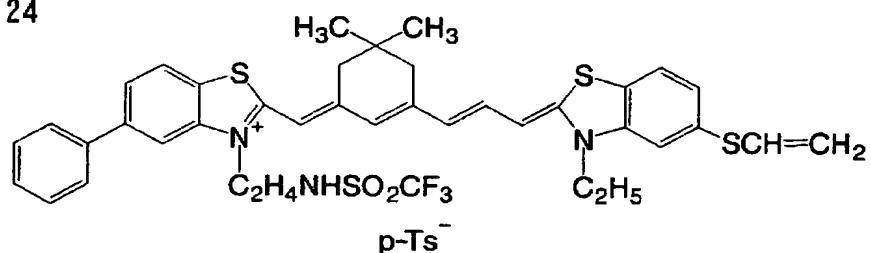
No. 22



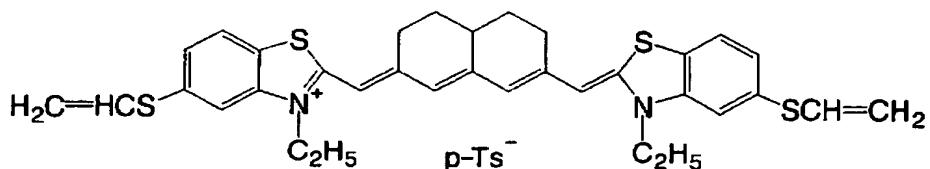
No. 23



No. 24



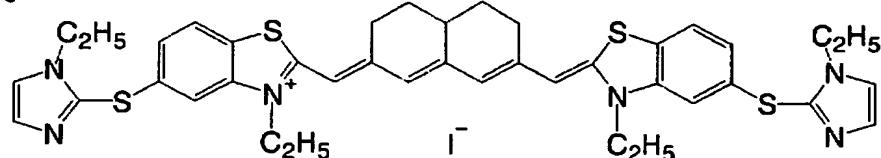
No. 25



【0070】

【化9】

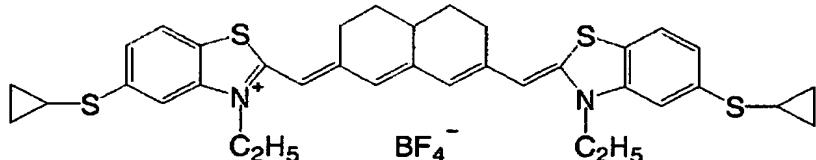
No. 26



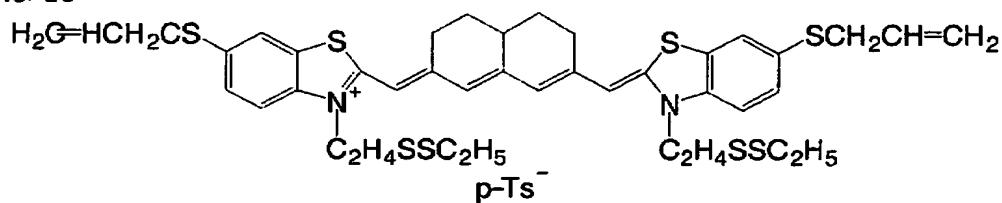
No. 27



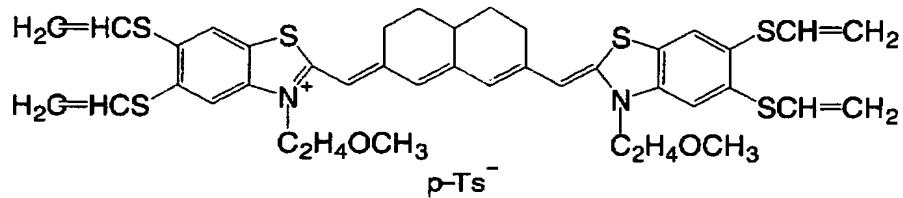
No. 28



No. 29



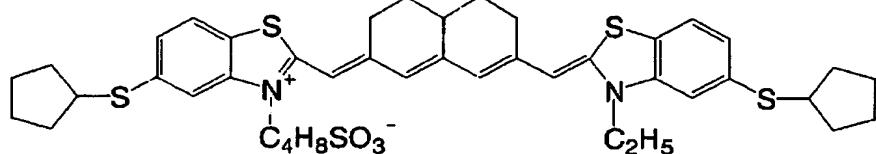
No. 30



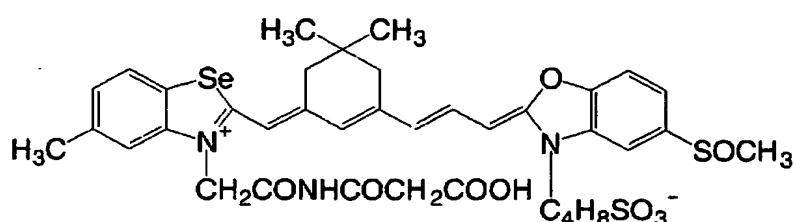
【0071】

【化10】

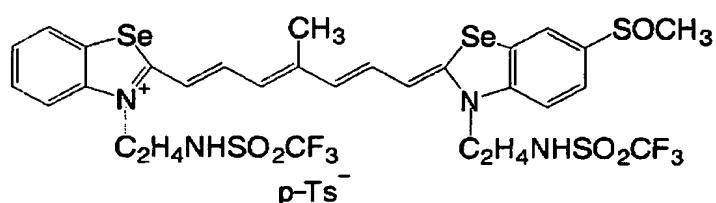
No. 31



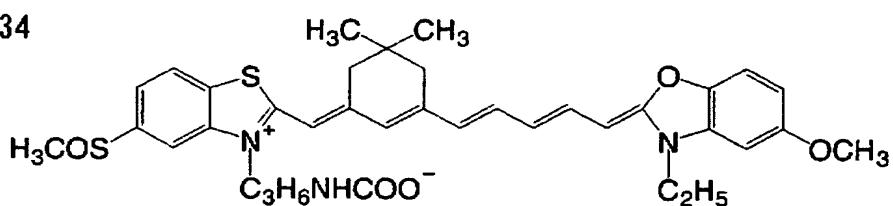
No. 32



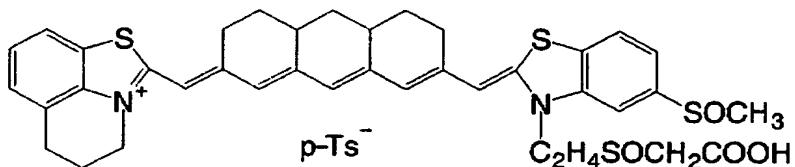
No. 33



No. 34



No. 35



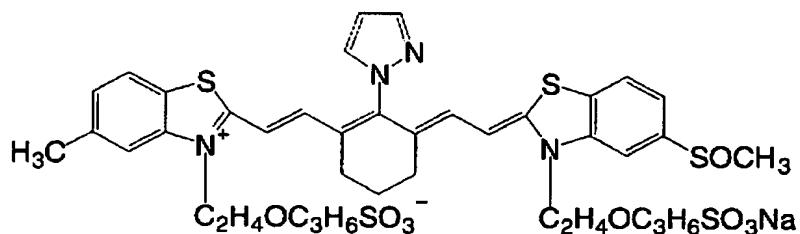
【0072】

【化11】

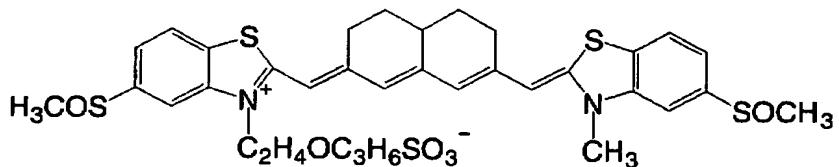
No. 36



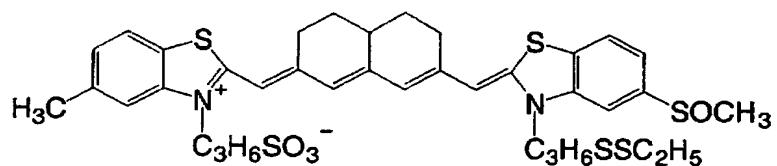
No. 37



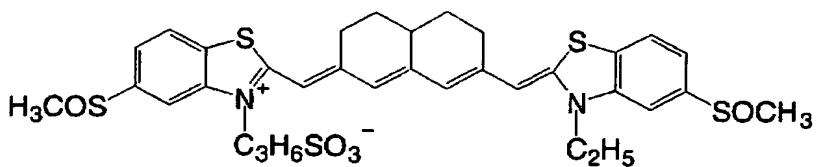
No. 38



No. 39



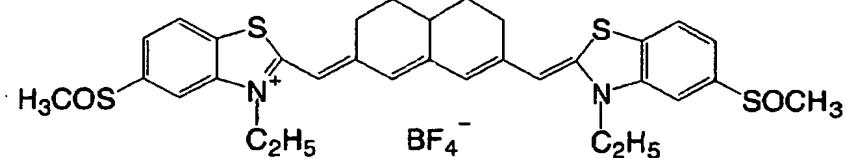
No. 40



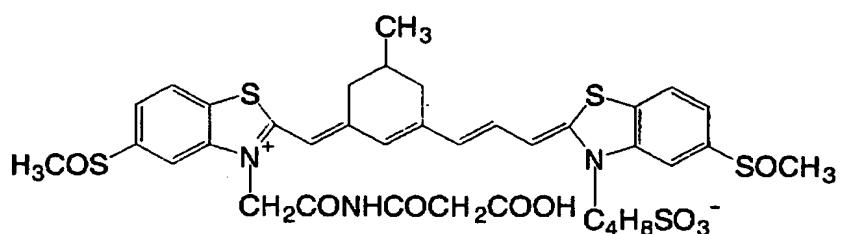
【0073】

【化12】

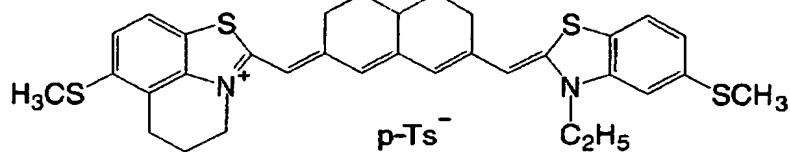
No. 41



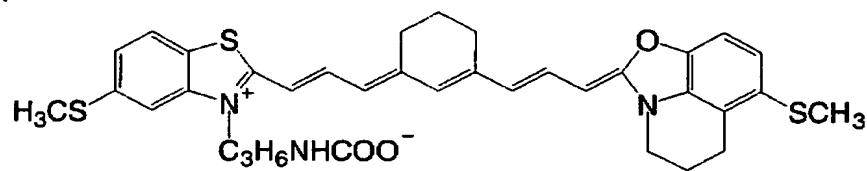
No. 42



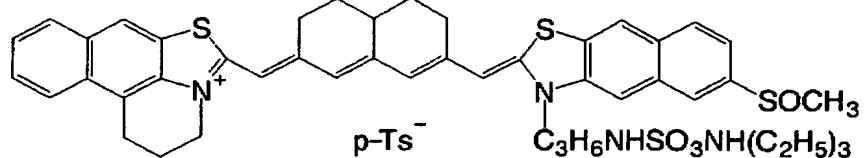
No. 43



No. 44



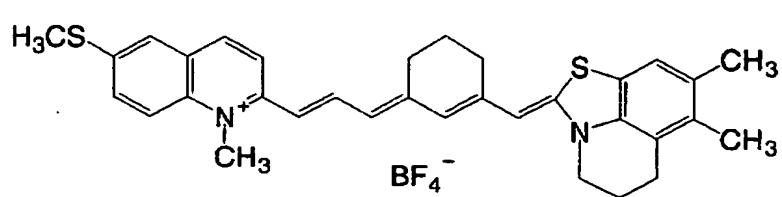
No. 45



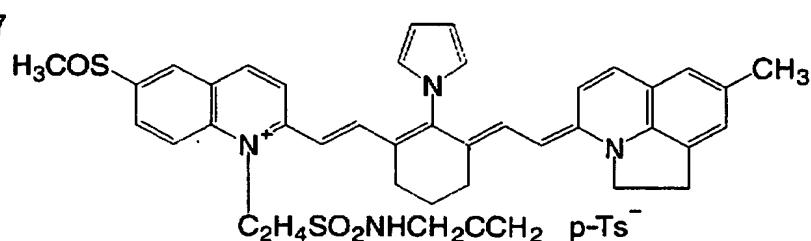
【0074】

【化 1 3】

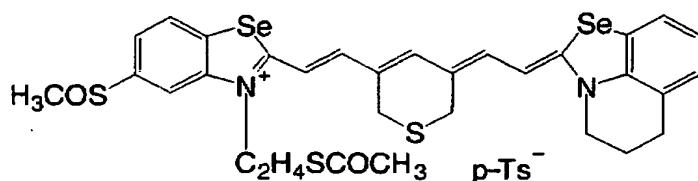
No. 40



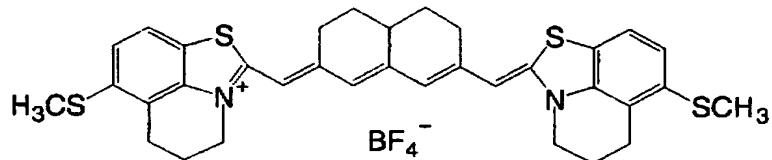
No. 47



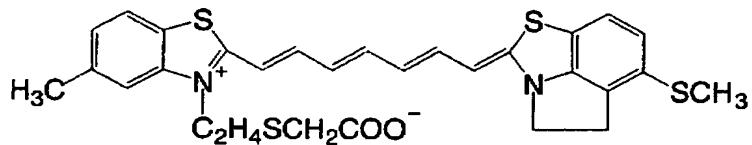
No. 48



No. 49



No. 50



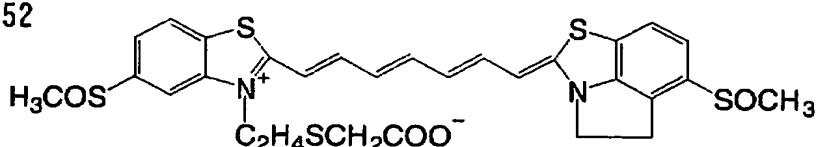
【0075】

【化14】

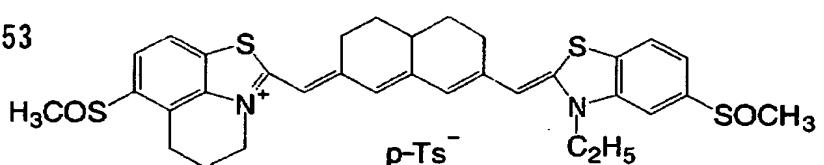
No. 51



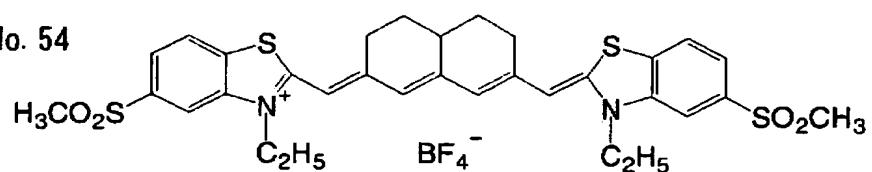
No. 52



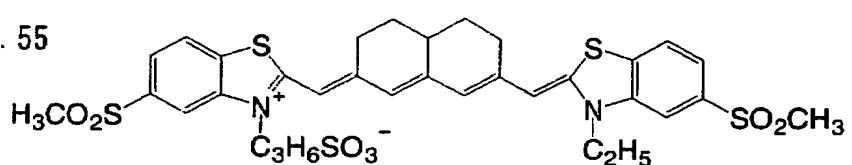
No. 53



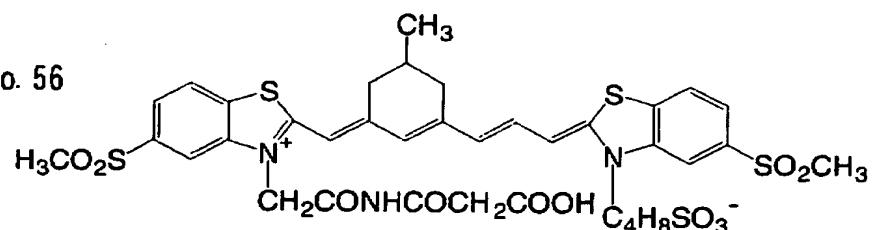
No. 54



No. 55



No. 56



【0076】

本発明で用いることのできる一般式 (3 a) ~ (3 d) で表される赤外感光色

素は、例えばエフ・エム・ハーマー著、The Chemistry of Heterocyclic Compounds第18巻、The Cyanine Dyes and Related Compounds (A. Weissberger ed. Interscience社刊、New York 1964年)、特開平3-138638号、同10-73900号、特表平9-510022号、米国特許第2734900号、英国特許第774779号明細書、特願平10-269843号、特願平11-58686号明細書に記載の方法によって合成することができる。

【0077】

一般式(3a)～(3d)で表される赤外感光色素は単独で用いてもよいが、2種以上の感光色素を組み合わせて用いることもできる。上記赤外感光色素は単独で用いた場合、及び組み合わせた場合には、合計でハロゲン化銀1モル当たり各々、 1×10^{-6} モル～ 5×10^{-3} モル、好ましくは 1×10^{-5} モル～ 2.5×10^{-3} モル、更に好ましくは 4×10^{-5} モル～ 1×10^{-3} モルの割合でハロゲン化銀乳剤中に含有される。本発明において感光色素を2種以上組み合わせて用いるとき、感光色素は任意の割合でハロゲン化銀乳剤中に含有できる。

【0078】

増感色素及び添加法については、特開平11-65021号の段落番号0103～0109、特開平10-186572号一般式(II)で表される化合物、特開平11-119374号の一般式(I)で表される色素及び段落番号0106、米国特許第5,510,236号、同第3,871,887号実施例5に記載の色素、特開平2-96131号、特開昭59-48753号に開示されている色素、欧州特許公開第0803764A1号の第19ページ第38行～第20ページ第35行、特願2000-86865号、特願2000-102560号、特願2000-205399号等に記載されている。これらの増感色素は単独で用いてもよく、2種以上組合せて用いてもよい。本発明において増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、脱塩工程後、塗布までの時期が好ましく、より好ましくは脱塩後から化学熟成が終了するまでの時期である。

【0079】

本発明においては、分光増感効率を向上させるため、強色増感剤を用いること

ができる。本発明に用いる強色増感剤としては、欧州特許公開第587,338号公報、米国特許第3,877,943号明細書、同第4,873,184号明細書、特開平5-341432号公報、同11-109547号公報、同10-111543号公報等に記載の化合物が挙げられる。

【0080】

本発明の感光性ロゲン化銀には前記(3a)～(3d)で示される分光増感色素とともに他の従来知られている増感色素を併用しても良い。併用できる増感色素及び添加法については、特開平11-65021号の段落番号0103～0109、特開平10-186572号一般式(II)で表される化合物、特開平11-119374号の一般式(I)で表される色素及び段落番号0106、米国特許第5,510,236号、同第3,871,887号実施例5に記載の色素、特開平2-96131号、特開昭59-48753号に開示されている色素、欧州特許公開第0803764A1号の第19ページ第38行～第20ページ第35行、特願2000-86865号、特願2000-102560号、特願2000-205399号等に記載されている。これらの増感色素は単独で用いてもよく、2種以上組合せて用いてもよい。これらの増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、脱塩工程後、塗布までの時期が好ましい。

【0081】

12) 1電子酸化されて生成する1電子酸化体が1電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物

本発明の熱現像感光材料は、1電子酸化されて生成する1電子酸化体が1電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物を含有することが好ましい。本発明に用いられる1電子酸化されて生成する1電子酸化体が1電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物とは、以下のタイプ1～5から選ばれる化合物である。

【0082】

(タイプ1)

1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続く結合開裂反応を伴って、さらに2電子以上の電子を放出し得る化合物。

(タイプ2)

1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続く結合開裂反応を伴って、さらにもう1電子を放出し得る化合物で、かつ同じ分子内にハロゲン化銀への吸着性基を2つ以上有する化合物。

(タイプ3)

1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続く結合形成過程を経た後に、さらに1電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物。

(タイプ4)

1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続く分子内の環開裂反応を経た後に、さらに1電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物。

(タイプ5)

X-Yで表される化合物においてXは還元性基を、Yは脱離基を表し、Xで表される還元性基が1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続くX-Y結合の開裂反応を伴ってYを脱離してXラジカルを生成し、そこからさらにもう1電子を放出し得る化合物。

【0083】

上記タイプ1およびタイプ3～5の化合物のうち好ましいものは、「分子内にハロゲン化銀への吸着性基を有する化合物」であるか、または「分子内に、分光増感色素の部分構造を有する化合物」である。より好ましくは「分子内にハロゲン化銀への吸着性基を有する化合物」である。タイプ1～4の化合物はより好ましくは「2つ以上のメルカプト基で置換された含窒素ヘテロ環基を吸着性基として有する化合物」である。

【0084】

タイプ1～5の化合物について詳細に説明する。

タイプ1の化合物において「結合開裂反応」とは具体的に炭素-炭素、炭素-ケイ素、炭素-水素、炭素-ホウ素、炭素-スズ、炭素-ゲルマニウムの各元素間の結合の開裂を意味し、炭素-水素結合の開裂がさらにこれらに付随してもよい。タイプ1の化合物は1電子酸化されて1電子酸化体となった後に、初めて結合開裂反応を伴って、さらに2電子以上(好ましくは3電子以上)の電子を放出し得る化合物である。

【0085】

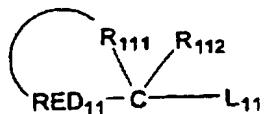
タイプ1の化合物のうち好ましい化合物は一般式（A）、一般式（B）、一般式（1）、一般式（2）または一般式（3）で表される。

【0086】

一般式（A）

【化15】

一般式（A）

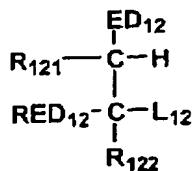


【0087】

一般式（B）

【化16】

一般式（B）



【0088】

一般式（A）においてRED11は1電子酸化され得る還元性基を表し、L11は脱離基を表す。R112は水素原子または置換基を表す。R111は炭素原子（C）およびRED11と共に、5員もしくは6員の芳香族環（芳香族ヘテロ環を含む）のテトラヒドロ体、ヘキサヒドロ体、もしくはオクタヒドロ体に相当する環状構造を形成し得る非金属原子団を表す。

【0089】

一般式（B）においてRED12は1電子酸化され得る還元性基を表し、L12は脱離基を表す。R121およびR122は、それぞれ水素原子または置換基を表す。ED12は電子供与性基を表す。一般式（B）においてR121とRED12、R121とR122、またはED12とRED12とは、互いに結合して環状構造を形成していても

よい。

【0090】

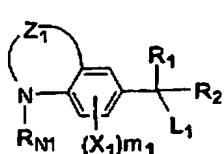
これら一般式（A）または一般式（B）で表される化合物は、 $R_E D_{11}$ または $R_E D_{12}$ で表される還元性基が1電子酸化された後、自発的に L_{11} または L_{12} を結合開裂反応により離脱することで、これに伴いさらに電子を2つ以上、好ましくは3つ以上放出し得る化合物である。

【0091】

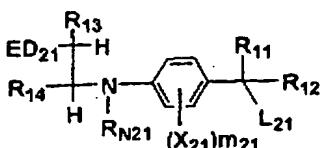
一般式（1）、一般式（2）、一般式（3）

【化17】

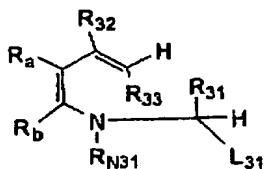
一般式（1）



一般式（2）



一般式（3）



【0092】

一般式（1）において Z_1 は窒素原子およびベンゼン環の2つの炭素原子と共に6員環を形成し得る原子団を表し、 R_1 、 R_2 、 R_{N1} はそれぞれ水素原子または置換基を表し、 X_1 はベンゼン環に置換可能な置換基を表し、 m_1 は0～3の整数を表し、 L_1 は脱離基を表す。一般式（2）において $E D_{21}$ は電子供与性基を表し、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{N21} 、 R_{13} 、 R_{14} はそれぞれ水素原子または置換基を表し、 X_{21} はベンゼン環に置換可能な置換基を表し、 m_{21} は0～3の整数を表し、 L_{21} は脱離基を表す。 R_{N21} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 X_{21} および $E D_{21}$ は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。一般式（3）において R_{32} 、 R_{33} 、 R_{31} 、 R_{N31} 、 R_a 、 R_b はそれぞれ水素原子または置換基を表し、 L_{31} は脱離基を表す。但し R_{N31} がアリール基以外の基を表す時、 R_a および R_b は互いに結合して芳香族環

を形成する。

【0093】

これら化合物は1電子酸化された後、自発的にL₁、L₂₁、またはL₃₁を結合開裂反応により離脱することで、これに伴いさらに電子を2つ以上、好ましくは3つ以上放出し得る化合物である。

【0094】

以下、先ず一般式（A）で表される化合物について詳しく説明する。

一般式（A）においてRED₁₁で表される1電子酸化され得る還元性基は、後述するR₁₁₁と結合して特定の環形成をし得る基であり、具体的には次の1価基から環形成をするのに適切な箇所の水素原子1個を除いた2価基が挙げられる。例えば、アルキルアミノ基、アリールアミノ基（アニリノ基、ナフチルアミノ基等）、ヘテロ環アミノ基（ベンズチアゾリルアミノ基、ピロリルアミノ基等）、アルキルチオ基、アリールチオ基（フェニルチオ基等）、ヘテロ環チオ基、アルコキシ基、アリールオキシ基（フェノキシ基等）、ヘテロ環オキシ基、アリール基（フェニル基、ナフチル基、アントラニル基等）、芳香族または非芳香族のヘテロ環基（5員～7員の、単環もしくは縮合環の、窒素原子、硫黄原子、酸素原子、セレン原子のうち少なくとも1つのヘテロ原子を含むヘテロ環で、その具体例としては、例えばテトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロキナゾリン環、インドリン環、インドール環、インダゾール環、カルバゾール環、フェノキサジン環、フェノチアジン環、ベンゾチアゾリン環、ピロール環、イミダゾール環、チアゾリン環、ピペリジン環、ピロリジン環、モルホリン環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾイミダゾリン環、ベンゾオキサゾリン環、メチレンジオキシフェニル環等が挙げられる）である（以後、便宜上RED₁₁は1価基名として記述する）。RED₁₁は置換基を有していてもよい。

【0095】

本発明において置換基とは、特に説明がない限り、以下の基から選ばれる置換基を意味する。ハロゲン原子、アルキル基（アラルキル基、シクロアルキル基、活性メチル基等を含む）、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環

基（置換する位置は問わない）、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基（例えばピリジニオ基、イミダゾリオ基、キノリニオ基、イソキノリニオ基）、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボキシ基またはその塩、スルホニルカルバモイル基、アシルカルバモイル基、スルファモイルカルバモイル基、カルバゾイル基、オキサリル基、オキサモイル基、シアノ基、カルボニミドイル基、チオカルバモイル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基（エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む）、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、（アルコキシもしくはアリールオキシ）カルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）アミノ基、アシルアミノ基、スルホニアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、イミド基、（アルコキシもしくはアリールオキシ）カルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ヒドラジノ基、アンモニオ基、オキサモイルアミノ基、（アルキルもしくはアリール）スルホニルウレイド基、アシルウレイド基、アシルスルファモイルアミノ基、ニトロ基、メルカプト基、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）チオ基、（アルキルまたはアリール）スルホニル基、（アルキルまたはアリール）スルフィニル基、スルホ基またはその塩、スルファモイル基、アシルスルファモイル基、スルホニルスルファモイル基またはその塩、リン酸アミドもしくはリン酸エステル構造を含む基、等が挙げられる。これら置換基は、これら置換基でさらに置換されていてよい。

【0096】

RED₁₁として好ましくは、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アリール基、芳香族または非芳香族のヘテロ環基であり、さらに好ましくはアリールアミノ基（特にアニリノ基）、アリール基（特にフェニル基）である。これらが置換基を有する時、置換基として好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アシルアミノ基、スルホニアミド基である。

但しRED₁₁がアリール基を表す時、アリール基は少なくとも1つの「電子供

与性基」を有していることが好ましい。ここに「電子供与性基」とは、ヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、スルホンアミド基、アシルアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、活性メチル基、窒素原子を環内に少なくとも1つ含む5員の、単環もしくは縮合環の、電子過剰な芳香族ヘテロ環基（例えばインドリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ベンズイミダゾリル基、チアゾリル基、ベンズチアゾリル基、インダゾリル基など）、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基（ピロリジニル基、インドリニル基、ピペリジニル基、ピペラジニル基、モルホリノ基などで環状のアミノ基とも呼べる基）である。ここで活性メチル基とは2つの「電子求引性基」で置換されたメチル基を意味し、ここに「電子求引性基」とはアシル基、アルコシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、カルボンイミドイル基を意味する。ここで2つの電子求引性基は互いに結合して環状構造をとっていてもよい。

【0097】

一般式（A）において L_{11} は、具体的にはカルボキシ基もしくはその塩、シリル基、水素原子、トリアリールホウ素アニオン、トリアルキルスタニル基、トリアルキルゲルミル基、または $-C\text{R}_{C1}\text{R}_{C2}\text{R}_{C3}$ 基を表す。ここにシリル基とは具体的にトリアルキルシリル基、アリールジアルキルシリル基、トリアリールシリル基などを表し、任意の置換基を有していてもよい。

【0098】

L_{11} がカルボキシ基の塩を表すとき、塩を形成するカウンターイオンとしてはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、重金属イオン、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオンなどが挙げられ、好ましくはアルカリ金属イオンまたはアンモニウムイオンであり、アルカリ金属イオン（特に Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ イオン）が最も好ましい。

【0099】

L_{11} が $-C\text{R}_{C1}\text{R}_{C2}\text{R}_{C3}$ 基を表す時、ここに R_{C1} 、 R_{C2} 、 R_{C3} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルキルチオ基、アリ-

ルチオ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基を表し、これらが互いに結合して環状構造を形成していくてもよく、さらに任意の置換基を有していてもよい。但し、RC₁、RC₂、RC₃のうち1つが水素原子もしくはアルキル基を表す時、残る2つが水素原子もしくはアルキル基を表すことはない。RC₁、RC₂、RC₃として好ましくは、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基（特にフェニル基）、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環基、アルコキシ基、ヒドロキシ基で、具体的にその例を挙げると、フェニル基、p-ジメチルアミノフェニル基、p-メトキシフェニル基、2,4-ジメトキシフェニル基、p-ヒドロキシフェニル基、メチルチオ基、フェニルチオ基、フェノキシ基、メトキシ基、エトキシ基、ジメチルアミノ基、N-メチルアニリノ基、ジフェニルアミノ基、モルホリノ基、チオモルホリノ基、ヒドロキシ基などが挙げられる。またこれらが互いに結合して環状構造を形成する場合の例としては1,3-ジチオラン-2-イル基、1,3-ジチアン-2-イル基、N-メチル-1,3-チアゾリジン-2-イル基、N-ベンジル-ベンゾチアゾリジン-2-イル基などが挙げられる。

-CRC₁RC₂RC₃基が、RC₁、RC₂、RC₃についてそれぞれ上述した範囲内で選択された結果として、一般式（A）からL₁₁を除いた残基と同じ基を表す場合もまた好ましい。

【0100】

一般式（A）においてL₁₁は、好ましくはカルボキシ基またはその塩、および水素原子である。より好ましくはカルボキシ基またはその塩である。

【0101】

L₁₁が水素原子を表す時、一般式（A）で表される化合物は、分子内に内在する塩基部位を有していることが好ましい。この塩基部位の作用により、一般式（A）で表される化合物が酸化された後、L₁₁で表される水素原子が脱プロトン化されて、ここからさらに電子が放出されるのである。

【0102】

ここに塩基とは、具体的に約1～約10のpKaを示す酸の共役塩基である。例

えば含窒素ヘテロ環類（ピリジン類、イミダゾール類、ベンゾイミダゾール類、チアゾール類など）、アニリン類、トリアルキルアミン類、アミノ基、炭素酸類（活性メチレンアニオンなど）、チオ酢酸アニオン、カルボキシレート（-COO⁻）、サルフェート（-SO₃⁻）、またはアミンオキシド（>N⁺(O⁻)₂）などが挙げられる。好ましくは約1～約8のpKaを示す酸の共役塩基であり、カルボキシレート、サルフェート、またはアミンオキシドがより好ましく、カルボキシレートが特に好ましい。これらの塩基がアニオンを有する時、対カチオンを有していてもよく、その例としてはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、重金属イオン、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオンなどが挙げられる。これら塩基は、任意の位置で一般式（A）で表される化合物に連結される。これら塩基部位が結合する位置としては、一般式（A）のRED₁₁、R₁₁₁、R₁₁₂の何れでもよく、またこれらの基の置換基に連結していくてもよい。

【0103】

一般式（A）においてR₁₁₂は水素原子または炭素原子に置換可能な置換基を表す。但しR₁₁₂がL₁₁と同じ基を表すことはない。

R₁₁₂は好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基（フェニル基など）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、ベンジルオキシ基など）、ヒドロキシ基、アルキルチオ基（メチルチオ基、ブチルチオ基など）、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、フェニル基、アルキルアミノ基である。

【0104】

一般式（A）においてR₁₁₁が形成する環状構造とは、5員もしくは6員の芳香族環（芳香族ヘテロ環を含む）のテトラヒドロ体、ヘキサヒドロ体もしくはオクタヒドロ体に相当する環構造で、ここにヒドロ体とは、芳香族環（芳香族ヘテロ環を含む）に内在する炭素-炭素2重結合（または炭素-窒素2重結合）が部分的に水素化された環構造を意味し、テトラヒドロ体とは2つの、ヘキサヒドロ体とは3つの、オクタヒドロ体とは4つの、炭素-炭素2重結合（または炭素-窒素2重結合）が水素化された構造を意味する。水素化されることで芳香族環は

、部分的に水素化された非芳香族の環構造となる。

具体的には、ピロリジン環、イミダゾリジン環、チアゾリジン環、ピラゾリジン環およびオキサゾリジン環、ピペリジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロピリミジン環、ピペラジン環、テトラリン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキナゾリン環、およびテトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロカルバゾール環、オクタヒドロフェナントリジン環等が挙げられる。これらの環構造は任意の置換基を有していてもよい。

【0105】

R_{111} が形成する環状構造としてさらに好ましくは、ピロリジン環、イミダゾリジン環、ピペリジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロピリミジン環、ピペラジン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキナゾリン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロカルバゾール環であり、特に好ましくは、ピロリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキナゾリン環、テトラヒドロキノキサリン環であり、最も好ましくはピロリジン環、ピペリジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環である。

【0106】

一般式 (B) において RED_{12} 、 L_{12} は、それぞれ一般式 (A) の RED_{11} 、 L_{11} に同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。但し、 RED_{12} は下記の環状構造を形成する場合以外は 1 値基であり、具体的には RED_{11} で記載した 1 値基名の基が挙げられる。 R_{121} および R_{122} は一般式 (A) の R_{112} に同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。 ED_{12} は電子供与性基を表す。 R_{121} と RED_{12} 、 R_{121} と R_{122} 、または ED_{12} と RED_{12} とは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

【0107】

一般式 (B) において ED_{12} で表される電子供与性基とは、 RED_{11} がアリール基を表すときの置換基として説明した電子供与性基と同じものである。 ED_{12} として好ましくはヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、スルホンアミド

基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、活性メチル基、窒素原子を環内に少なくとも1つ含む5員の、単環もしくは縮合環の、電子過剰な芳香族ヘテロ環基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基、およびこれら電子供与性基で置換されたフェニル基であり、さらにヒドロキシ基、メルカプト基、スルホニアミド基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、活性メチル基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基、およびこれら電子供与性基で置換されたフェニル基（例えばp-ヒドロキシフェニル基、p-ジアルキルアミノフェニル基、o, p-ジアルコキシフェニル基等）がより好ましい。

【0108】

一般式（B）において R_{121} と R_{ED12} 、 R_{122} と R_{121} 、または ED_{12} と RE_{12} とは、互いに結合して環状構造を形成してもよい。ここで形成される環状構造とは、非芳香族の炭素環もしくはヘテロ環であって、5員～7員環の単環または縮合環で、置換もしくは無置換の環状構造である。 R_{121} と R_{ED12} とが環構造を形成するとき、その具体例としては、一般式（A）において R_{111} が形成する環状構造の例として挙げたものに加えて、ピロリン環、イミダゾリン環、チアゾリン環、ピラゾリン環、オキサゾリン環、インダン環、モルホリン環、インドリン環、テトラヒドロ-1,4-オキサジン環、2,3-ジヒドロベンゾ-1,4-オキサジン環、テトラヒドロ-1,4-チアジン環、2,3-ジヒドロベンゾ-1,4-チアジン環、2,3-ジヒドロベンゾフラン環、2,3-ジヒドロベンゾチオフェン環等が挙げられる。 ED_{12} と RE_{12} とが環構造を形成するとき、 ED_{12} は好ましくはアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基を表し、形成される環構造の具体例としては、テトラヒドロピラジン環、ピペラジン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロイソキノリン環などが挙げられる。 R_{122} と R_{121} とが環構造を形成するとき、その具体例としてはシクロヘキサン環、シクロペンタン環などが挙げられる。

【0109】

次に一般式（1）～（3）について説明する。

一般式（1）～（3）において R_1 、 R_2 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{31} は、一般式（A）の R_{112} と同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。 L_1 、 L_{21} 、 L

31は、一般式（A）の L_{11} について説明した中で具体例として挙げた基と同じ脱離基を表し、その好ましい範囲もまた同じである。 X_1 、 X_{21} で表される置換基としては、一般式（A）の $R_E D_{11}$ が置換基を有する時の置換基の例と同じであり、好ましい範囲も同じである。 m_1 、 m_{21} は好ましくは0～2の整数であり、より好ましくは0または1である。

【0110】

R_{N1} 、 R_{N21} 、 R_{N31} が置換基を表す時、置換基としてはアルキル基、アリール基、ヘテロ環基が好ましく、これらはさらに任意の置換基を有していてもよい。 R_{N1} 、 R_{N21} 、 R_{N31} は水素原子、アルキル基またはアリール基が好ましく、水素原子またはアルキル基がより好ましい。

【0111】

R_{13} 、 R_{14} 、 R_{33} 、 R_a 、 R_b が置換基を表す時、置換基として好ましくは、アルキル基、アリール基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基などである。

【0112】

一般式（1）において Z_1 が形成する6員環は、一般式（1）のベンゼン環と縮合した非芳香族のヘテロ環であり、具体的には縮合するベンゼン環も含めた環構造としてテトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロキナゾリン環であり、好ましくはテトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環である。これらは置換基を有していてもよい。

【0113】

一般式（2）において $E D_{21}$ は、一般式（B）の $E D_{12}$ と同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。

【0114】

一般式（2）において R_{N21} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 X_{21} および $E D_{21}$ のいずれか2つは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。ここで R_{N21} と X_{21} が結合して形成される環状構造とは、好ましくはベンゼン環と縮合した5員～7員の非

芳香族の炭素環もしくはヘテロ環であって、その具体例としては、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、インドリン環、2, 3-ジヒドロ-5, 6-ベンゾ-1, 4-チアジン環などが挙げられる。好ましくはテトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、インドリン環である。

【0115】

一般式（3）において R_{N31} がアリール基以外の基を表す時、 R_a および R_b は互いに結合して芳香族環を形成する。ここに芳香族環とはアリール基（例えばフェニル基、ナフチル基）および芳香族ヘテロ環基（例えばピリジン環基、ピロール環基、キノリン環基、インドール環基など）であり、アリール基が好ましい。該芳香族環基は任意の置換基を有していてもよい。

一般式（3）において R_a および R_b は、互いに結合して芳香族環（特にフェニル基）を形成する場合が好ましい。

【0116】

一般式（3）において R_{32} は好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、アミノ基などであり、ここに R_{32} がヒドロキシ基を表す時、同時に R_{33} が「電子求引性基」を表す場合も好ましい例の1つである。ここに「電子求引性基」とは、先に説明したものと同じであり、アシル基、アルコシキカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基が好ましい。

【0117】

次にタイプ2の化合物について説明する。

タイプ2の化合物において「結合開裂反応」とは炭素-炭素、炭素-ケイ素、炭素-水素、炭素-ホウ素、炭素-スズ、炭素-ゲルマニウムの各元素間の結合の開裂を意味し、炭素-水素結合の開裂がこれに付随してもよい。

【0118】

タイプ2の化合物は分子内にハロゲン化銀への吸着性基を2つ以上（好ましくは2~6つ、より好ましくは2~4つ）有する化合物である。より好ましくは2つ以上のメルカプト基で置換された含窒素ヘテロ環基を吸着性基として有する化合物である。吸着性基の数は、好ましくは2~6、さらに好ましくは2~4が良い。吸着性基については後述する。

【0119】

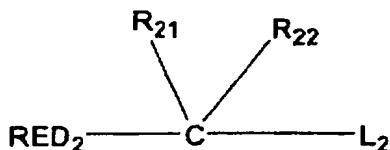
タイプ2の化合物のうち好ましい化合物は一般式（C）で表される。

【0120】

一般式（C）

【化18】

一般式（C）



【0121】

ここに一般式（C）で表される化合物は、 RED_2 で表される還元性基が1電子酸化された後、自発的に L_2 を結合開裂反応により離脱することで、これに伴いさらに電子を1つ放出し得る化合物である。

【0122】

一般式（C）において RED_2 は一般式（B）の RED_{12} と同義の基を表し、その好ましい範囲も同じである。 L_2 は一般式（A）の L_{11} について説明したのと同義の基を表し、その好ましい範囲も同じである。なお L_2 がシリル基を表す時、該化合物は分子内に、2つ以上のメルカプト基で置換された含窒素ヘテロ環基を吸着性基として有する化合物である。 R_{21} 、 R_{22} は水素原子または置換基を表し、これらは一般式（A）の R_{112} と同義の基であり、その好ましい範囲も同じである。 RED_2 と R_{21} とは互いに結合して環構造を形成してもよい。

【0123】

ここで形成される環構造とは、5員～7員の、単環もしくは縮合環の、非芳香族の炭素環またはヘテロ環であり、置換基を有していてもよい。但し該環構造が、芳香族環または芳香族ヘテロ環のテトラヒドロ体、ヘキサヒドロ体もしくはオクタヒドロ体に相当する環構造であることはない。環構造として好ましくは、芳香族環または芳香族ヘテロ環のジヒドロ体に相当する環構造で、その具体例としては、例えば2-ピロリン環、2-イミダゾリン環、2-チアゾリン環、1,2-ジヒドロピリジン環、1,4-ジヒドロピリジン環、インドリン環、ベンゾイ

ミダゾリン環、ベンゾチアゾリン環、ベンゾオキサゾリン環、2, 3-ジヒドロベンゾチオフェン環、2, 3-ジヒドロベンゾフラン環、ベンゾ- α -ピラン環、1, 2-ジヒドロキノリン環、1, 2-ジヒドロキナゾリン環、1, 2-ジヒドロキノキサリン環などが挙げられ、好ましくは2-イミダゾリン環、2-チアゾリン環、インドリン環、ベンゾイミダゾリン環、ベンゾチアゾリン環、ベンゾオキサゾリン環、1, 2-ジヒドロピリジン環、1, 2-ジヒドロキノリン環、1, 2-ジヒドロキナゾリン環、1, 2-ジヒドロキノキサリン環などであり、インドリン環、ベンゾイミダゾリン環、ベンゾチアゾリン環、1, 2-ジヒドロキノリン環がより好ましく、インドリン環が特に好ましい。

【0124】

次にタイプ3の化合物について説明する。

タイプ3の化合物において「結合形成過程」とは炭素-炭素、炭素-窒素、炭素-硫黄、炭素-酸素などの原子間結合の形成を意味する。

【0125】

タイプ3の化合物は好ましくは、1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続いて分子内に共存する反応性基部位（炭素-炭素2重結合部位、炭素-炭素3重結合部位、芳香族基部位、またはベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基部位）と反応して結合を形成した後に、さらに1電子もしくはそれ以上の電子を放出し得ることを特徴とする化合物である。

【0126】

さらに詳細に述べるとタイプ3の化合物は、1電子酸化されて生成するその1電子酸化体（カチオンラジカル種、またはそこからプロトンの脱離により生成する中性のラジカル種）が、同じ分子内に共存する上記反応性基と反応し、結合を形成して、分子内に新たに環構造を有するラジカル種を生成する。そしてこのラジカル種から、直接もしくはプロトンの脱離を伴って、2電子目の電子が放出される特徴を有している。

そしてさらにタイプ3の化合物の中には、そうして生成した2電子酸化体がその後、ある場合には加水分解反応を受けた後に、またある場合には直接プロトンの移動を伴なう互変異性化反応を起して、そこからさらに1電子以上、通常2電

子以上の電子を放出する場合がある。あるいはまたこうした互変異性化反応を経由せずに直接2電子酸化体から、さらに1電子以上、通常2電子以上の電子を放出する能力を有しているものも含まれる。

【0127】

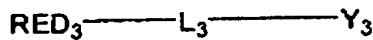
タイプ3の化合物は好ましくは、一般式(D)で表される。

【0128】

一般式(D)。

【化19】

一般式(D)



【0129】

一般式(D)において RED_3 は1電子酸化され得る還元性基を表し、 Y_3 は RED_3 が1電子酸化された後に反応する反応性基部位を表し、具体的には炭素-炭素2重結合部位、炭素-炭素3重結合部位、芳香族基部位、またはベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基部位を含む有機基を表す。 L_3 は RED_3 と Y_3 とを連結する連結基を表す。

【0130】

RED_3 は一般式(B)の RED_{12} と同義の基を表し、好ましくはアリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリール基、芳香族または非芳香族のヘテロ環基（特に含窒素ヘテロ環基が好ましい）であり、さらに好ましくはアリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アリール基、芳香族または非芳香族のヘテロ環基であり、このうちヘテロ環基に関しては、テトラヒドロキノリン環基、テトラヒドロキノキサリン環基、テトラヒドロキナゾリン環基、インドリン環基、インドール環基、カルバゾール環基、フェノキサジン環基、フェノチアジン環基、ベンゾチアゾリン環基、ピロール環基、イミダゾール環基、チアゾール環基、ベンゾイミダゾール環基、ベンゾイミダゾリン環基、ベンゾチアゾリン環基、3, 4-メチレンジオキシフェニル-1-イル基などが好ましい。

RED₃として特に好ましくはアリールアミノ基（特にアニリノ基）、アリール基（特にフェニル基）、芳香族または非芳香族のヘテロ環基である。

【0131】

ここでRED₃がアリール基を表す時、アリール基は少なくとも1つの「電子供与性基」を有していることが好ましい。「電子供与性基」は先に説明したものと同じである。

【0132】

RED₃がアリール基を表す時、そのアリール基の置換基としてより好ましくはアルキルアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、スルホニアミド基、活性メチル基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基であり、さらに好ましくはアルキルアミノ基、ヒドロキシ基、活性メチル基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基であり、最も好ましくはアルキルアミノ基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基である。

【0133】

Y₃で表される炭素-炭素2重結合部位を含む有機基（例えばビニル基）が置換基を有するとき、その置換基として好ましくは、アルキル基、フェニル基、アシル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、電子供与基などであり、ここに電子供与性基として好ましくは、アルコキシ基、ヒドロキシ基（シリル基で保護されていてもよく、例えばトリメチルシリルオキシ基、t-ブチルジメチルシリルオキシ基、トリフェニルシリルオキシ基、トリエチルシリルオキシ基、フェニルジメチルシリルオキシ基などが挙げられる）、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、スルホニアミド基、活性メチル基、メルカプト基、アルキルチオ基、およびこれら電子供与性基を置換基に有するフェニル基である。

【0134】

なおここで炭素-炭素2重結合部位を含む有機基が置換基としてヒドロキシ基を有する時、Y₃は右記部分構造： $>C_1=C_2(-OH)-$ を含むことになるが、これは互変異性化して右記部分構造： $>C_1H-C_2(=O)-$ となっていても良い。さらにこの場合に、該C₁炭素に置換する置換基が電子求引性基である場

合もまた好ましく、この場合Y₃は「活性メチレン基」または「活性メチン基」の部分構造を有することになる。このような活性メチレン基または活性メチン基の部分構造を与え得る電子求引性基とは、上述の「活性メチン基」の説明の中で説明したものと同じである。

【0135】

Y₃で表される炭素-炭素3重結合部位を含む有機基（例えばエチニル基）が置換基を有するとき、その置換基としてはアルキル基、フェニル基、アルコキカルボニル基、カルバモイル基、電子供与基などが好ましい。

【0136】

Y₃が芳香族基部位を含む有機基を表す時、芳香族基として好ましくは電子供与性基を置換基として有するアリール基（特にフェニル基が好ましい）またはインドール環基で、ここに電子供与性基として好ましくは、ヒドロキシ基（シリル基で保護されていてもよい）、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、活性メチン基、スルホニアミド基、メルカプト基である。

【0137】

Y₃がベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基部位を含む有機基を表す時、ベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基として好ましくはアニリン構造を部分構造として内在するもので、例えば、インドリン環基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン環基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノキサリン環基、4-キノロン環基などが挙げられる。

【0138】

Y₃で表される反応性基としてより好ましくは、炭素-炭素2重結合部位、芳香族基部位、またはベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基を含む有機基である。さらに好ましくは、炭素-炭素2重結合部位、電子供与性基を置換基として有するフェニル基、インドール環基、アニリン構造を部分構造として内在するベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基である。ここに炭素-炭素2重結合部位は少なくとも1つの電子供与性基を置換基として有することがより好ましい。

【0139】

Y₃で表される反応性基が、これまでに説明した範囲から選択された結果とし

て、 RED_3 で表される還元性基と同じ部分構造を有する場合もまた、一般式（D）で表される化合物の好ましい例である。

【0140】

L_3 は、 RED_3 と Y_3 とを連結する連結基を表し、具体的には単結合、アルキレン基、アリーレン基、ヘテロ環基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{N}\text{R}_\text{N}-$ 、 $-\text{C}(\text{=O})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{P}(\text{=O})-$ の各基の単独、またはこれらの基の組み合わせからなる基を表す。ここに R_N は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表す。 L_3 で表される連結基は任意の置換基を有していてよい。 L_3 で表される連結基は、 RED_3 および Y_3 で表される基の任意の位置で、それぞれの任意の1個の水素原子と置換する形で、連結され得る。

L_3 の好ましい例としては、単結合、アルキレン基（特にメチレン基、エチレン基、プロピレン基）、アリーレン基（特にフェニレン基）、 $-\text{C}(\text{=O})-$ 基、 $-\text{O}-$ 基、 $-\text{NH}-$ 基、 $-\text{N}(\text{アルキル基})-$ 基、およびこれらの基の組み合わせからなる2価の連結基が挙げられる。

【0141】

L_3 で表される基は、 RED_3 が酸化されて生成するカチオンラジカル種（ X^+ ・）、またはそこからプロトンの脱離を伴って生成するラジカル種（ X^\cdot ）と、 Y_3 で表される反応性基とが反応して結合形成する際、これに関わる原子団が、 L_3 を含めて3～7員の環状構造を形成しうることが好ましい。この為にはラジカル種（ X^+ ・または X^\cdot ）、 Y で表される反応性基、および L が、3～7個の原子団で連結されていることが好ましい。

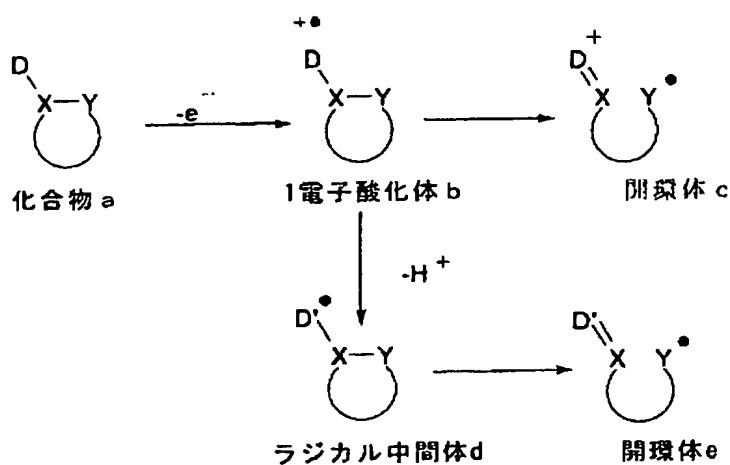
【0142】

次にタイプ4の化合物について説明する。

タイプ4の化合物は還元性基の置換した環構造を有する化合物であり、該還元性基が1電子酸化された後、環構造の開裂反応を伴ってさらに1電子もしくはそれ以上の電子を放出しうる化合物である。ここで言う環構造の開裂反応とは、下記で表される形式のものを意味する。

【0143】

【化20】



【0144】

式中、化合物aはタイプ4の化合物を表す。化合物a中、Dは還元性基を表し、X、Yは環構造中の1電子酸化後に開裂する結合を形成している原子を表す。まず化合物aが1電子酸化されて1電子酸化体bを生成する。ここからD-Xの単結合が2重結合になると同時にX-Yの結合が切断され開環体cが生成する。あるいはまた1電子酸化体bからプロトンの脱離を伴ってラジカル中間体dが生成し、ここから同様に開環体eを生成する経路をとる場合もある。このように生成した開環体cまたはeから、引き続きさらに1つ以上の電子が放出される点に本発明の化合物の特徴がある。

【0145】

タイプ4の化合物が有する環構造とは、3～7員環の炭素環またはヘテロ環であり、单環もしくは縮環の、饱和もしくは不饱和の非芳香族の環を表す。好ましくは饱和の環構造であり、より好ましくは3員環あるいは4員環である。好ましい環構造としてはシクロプロパン環、シクロブタン環、オキシラン環、オキセタン環、アジリジン環、アゼチジン環、エピスルフィド環、チエタン環が挙げられる。より好ましくはシクロプロパン環、シクロブタン環、オキシラン環、オキセタン環、アゼチジン環であり、特に好ましくはシクロプロパン環、シクロブタン環、アゼチジン環である。環構造は任意の置換基を有していても良い。

【0146】

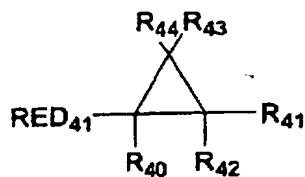
タイプ4の化合物は好ましくは一般式（E）または（F）で表される。

【0147】

一般式（E）

【化21】

一般式（E）

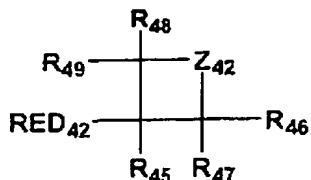


【0148】

一般式（F）

【化22】

一般式（F）



【0149】

一般式（E）および一般式（F）においてRED₄₁およびRED₄₂は、それぞれ一般式（B）のRED₁₂と同義の基を表し、その好ましい範囲もまた同じである。R₄₀～R₄₄およびR₄₅～R₄₉は、それぞれ水素原子または置換基を表す。一般式（F）においてZ₄₂は、-CR₄₂₀R₄₂₁-、-NR₄₂₃-、または-O-を表す。ここにR₄₂₀、R₄₂₁は、それぞれ水素原子または置換基を表し、R₄₂₃は水素原子、アルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。

【0150】

一般式（E）および一般式（F）においてR₄₀およびR₄₅は、好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表し、水素原子、アルキル基、ア

リール基がより好ましい。R₄₁～R₄₄およびR₄₆～R₄₉として好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アリールチオ基、アルキルチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基である。

【0151】

R₄₁～R₄₄は、これらのうち少なくとも1つがドナー性基である場合と、R₄₁とR₄₂、あるいはR₄₃とR₄₄がともに電子求引性基である場合が好ましい。より好ましくはR₄₁～R₄₄の少なくとも1つがドナー性基である場合である。さらに好ましくはR₄₁～R₄₄の少なくとも1つがドナー性基であり且つ、R₄₁～R₄₄の中でドナー性基でない基が水素原子またはアルキル基である場合である。

【0152】

ここで言うドナー性基とは、「電子供与性基」、または少なくとも1つの「電子供与性基」で置換されたアリール基である。ドナー性基として好ましくはアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、窒素原子を環内に少なくとも1つ含む5員の、単環もしくは縮合環の、電子過剰な芳香族ヘテロ環基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基、少なくとも1つの電子供与性基で置換されたフェニル基が用いられる。より好ましくはアルキルアミノ基、アリールアミノ基、窒素原子を環内に少なくとも1つ含む5員の、単環もしくは縮合環の、電子過剰な芳香族ヘテロ環基（インドール環、ピロール環、カルバゾール環など）、電子供与性基で置換されたフェニル基（3つ以上のアルコキシ基で置換されたフェニル基、ヒドロキシ基またはアルキルアミノ基またはアリールアミノ基で置換されたフェニル基など）が用いられる。特に好ましくはアリールアミノ基、窒素原子を環内に少なくとも1つ含む5員の、単環もしくは縮合環の、電子過剰な芳香族ヘテロ環基（特に3-インドリル基）、電子供与性基で置換されたフェニル基（特にトリアルコキシフェニル基、アルキルアミノ基またはアリールアミノ基で置換されたフェニル基）が用いられる。

【0153】

Z₄₂として好ましくは-CR₄₂₀R₄₂₁-または-NR₄₂₃-であり、より好ましくは-NR₄₂₃-である。R₄₂₀、R₄₂₁は好ましくは、水素原子、アルキル基

、アリール基、ヘテロ環基、アシルアミノ基、スルホンアミノ基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基である。R₄₂₃は好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、芳香族ヘテロ環基を表し、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基である。

【0154】

R₄₀～R₄₉およびR₄₂₀、R₄₂₁、R₄₂₃の各基が置換基である場合にはそれぞれ総炭素数が40以下のものが好ましく、より好ましくは総炭素数30以下で、特に好ましくは総炭素数15以下である。またこれらの置換基は互いに結合して、あるいは分子中の他の部位（R_{ED41}、R_{ED42}あるいはZ₄₂）と結合して環を形成していくても良い。

【0155】

本発明のタイプ1～4の化合物においてハロゲン化銀への吸着性基とは、ハロゲン化銀に直接吸着する基、またはハロゲン化銀への吸着を促進する基であり、具体的には、メルカプト基（またはその塩）、チオニン基（-C（=S）-）、窒素原子、硫黄原子、セレン原子およびテルル原子から選ばれる少なくとも1つの原子を含むヘテロ環基、スルフィド基、カチオン性基、またはエチニル基である。但し、本発明のタイプ2の化合物においては、吸着性基としてスルフィド基は含まれない。

【0156】

吸着性基としてメルカプト基（またはその塩）とは、メルカプト基（またはその塩）そのものを意味すると同時に、より好ましくは、少なくとも1つのメルカプト基（またはその塩）の置換したヘテロ環基またはアリール基またはアルキル基を表す。ここにヘテロ環基は、5員～7員の、単環もしくは縮合環の、芳香族または非芳香族のヘテロ環基で、例えばイミダゾール環基、チアゾール環基、オキサゾール環基、ベンズイミダゾール環基、ベンズチアゾール環基、ベンズオキサゾール環基、トリアゾール環基、チアジアゾール環基、オキサジアゾール環基、テトラゾール環基、プリン環基、ピリジン環基、キノリン環基、イソキノリン環基、ピリミジン環基、トリアジン環基等が挙げられる。また4級化された窒素原子を含むヘテロ環基でもよく、この場合、置換したメルカプト基が解離してメ

ソイオンとなっていてもよく、この様なヘテロ環基の例としてはイミダゾリウム環基、ピラゾリウム環基、チアゾリウム環基、トリアゾリウム環基、テトラゾリウム環基、チアジアゾリウム環基、ピリジニウム環基、ピリミジニウム環基、トリアジニウム環基などが挙げられ、中でもトリアゾリウム環基（例えば1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオレート環基）が好ましい。アリール基としてはフェニル基またはナフチル基が挙げられる。アルキル基としては炭素数1～30の直鎖または分岐または環状のアルキル基が挙げられる。メルカプト基が塩を形成するとき、対イオンとしてはアルカリ金属、アルカリ土類金属、重金属などのカチオン（Li⁺、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ag⁺、Zn²⁺等）、アンモニウムイオン、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基、ホスホニウムイオンなどが挙げられる。

【0157】

吸着性基としてのメルカプト基はさらにまた、互変異性化してチオン基となっていてもよく、具体的にはチオアミド基（ここでは-C(=S)-NH-基）、および該チオアミド基の部分構造を含む基、すなわち、鎖状もしくは環状のチオアミド基、チオウレイド基、チオウレタン基、またはジチオカルバミン酸エステル基などが挙げられる。ここで環状の例としてはチアゾリジン-2-チオン基、オキサゾリジン-2-チオン基、2-チオヒダントイン基、ローダニン基、イソローダニン基、チオバルビツール酸基、2-チオキソ-オキサゾリジン-4-チオン基などが挙げられる。

【0158】

吸着性基としてチオン基とは、上述のメルカプト基が互変異性化してチオン基となった場合を含め、メルカプト基に互変異性化できない（チオン基の α 位に水素原子を持たない）、鎖状もしくは環状のチオアミド基、チオウレイド基、チオウレタン基、またはジチオカルバミン酸エステル基も含まれる。

【0159】

吸着性基として窒素原子、硫黄原子、セレン原子およびテルル原子から選ばれる少なくとも1つの原子を含むヘテロ環基とは、イミノ銀(>NAg)を形成しうる-NH-基をヘテロ環の部分構造として有する含窒素ヘテロ環基、または配

位結合で銀イオンに配位し得る、"−S−"基または"−Se−"基または"−Te−"基または"=N−"基をヘテロ環の部分構造として有するヘテロ環基で、前者の例としてはベンゾトリアゾール基、トリアゾール基、インダゾール基、ピラゾール基、テトラゾール基、ベンズイミダゾール基、イミダゾール基、プリン基などが、後者の例としてはチオフェン基、チアゾール基、オキサゾール基、ベンゾチアゾール基、ベンゾオキサゾール基、チアジアゾール基、オキサジアゾール基、トリアジン基、セレノアゾール基、ベンズセレノアゾール基、テルルアゾール基、ベンズテルルアゾール基などが挙げられる。好ましくは前者である。

【0160】

吸着性基としてスルフィド基とは、"−S−"の部分構造を有する基すべてが挙げられるが、好ましくはアルキル（またはアルキレン）−S−アルキル（またはアルキレン）、アリール（またはアリーレン）−S−アルキル（またはアルキレン）、アリール（またはアリーレン）−S−アリール（またはアリーレン）の部分構造を有する基である。さらにこれらのスルフィド基は、環状構造を形成してもよく、また−S−S−基となっていてもよい。環状構造を形成する場合の具体例としてはチオラン環、1, 3−ジチオラン環または1, 2−ジチオラン環、チアン環、ジチアン環、テトラヒドロー1, 4−チアジン環（チオモルホリン環）などを含む基が挙げられる。スルフィド基として特に好ましくはアルキル（またはアルキレン）−S−アルキル（またはアルキレン）の部分構造を有する基である。

【0161】

吸着性基としてカチオン性基とは、4級化された窒素原子を含む基を意味し、具体的にはアンモニオ基または4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基を含む基である。但し、該カチオン性基が色素構造を形成する原子団（例えばシアニン発色団）の一部となることはない。ここにアンモニオ基とは、トリアルキルアンモニオ基、ジアルキルアリールアンモニオ基、アルキルジアリールアンモニオ基などで、例えばベンジルジメチルアンモニオ基、トリヘキシルアンモニオ基、フェニルジエチルアンモニオ基などが挙げられる。4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基とは、例えばピリジニオ基、キノリニオ基、イソキノリニオ

基、イミダゾリオ基などが挙げられる。好ましくはピリジニオ基およびイミダゾリオ基であり、特に好ましくはピリジニオ基である。これら4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基は任意の置換基を有していてもよいが、ピリジニオ基およびイミダゾリオ基の場合、置換基として好ましくはアルキル基、アリール基、アシルアミノ基、クロル原子、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基などが挙げられ、ピリジニオ基の場合、置換基として特に好ましくはフェニル基である。

【0162】

吸着性基としてエチニル基とは、 $-C\equiv CH$ 基を意味し、水素原子は置換されてもよい。

上記の吸着性基は任意の置換基を有していてもよい。

【0163】

なお吸着性基の具体例としては、さらに特開平11-95355号の明細書4～7頁に記載されているものが挙げられる。

【0164】

本発明において吸着性基として好ましいものは、メルカプト置換含窒素ヘテロ環基（例えば2-メルカプトチアジアゾール基、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール基、5-メルカプトテトラゾール基、2-メルカプト-1,3,4-オキサジアゾール基、2-メルカプトベンズオキサゾール基、2-メルカプトベンズチアゾール基、1,5-ジメチル-1,2,4-トリアゾリウム-3-チオレート基など）、またはイミノ銀(>NAg)を形成しうる-NH-基をヘテロ環の部分構造として有する含窒素ヘテロ環基（例えば、ベンゾトリアゾール基、ベンズイミダゾール基、インダゾール基など）である。特に好ましくは、5-メルカプトテトラゾール基、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール基、およびベンゾトリアゾール基であり、最も好ましいのは、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール基、および5-メルカプトテトラゾール基である。

【0165】

本発明の化合物のうち、分子内に2つ以上のメルカプト基を部分構造として有する化合物もまた特に好ましい化合物である。ここにメルカプト基(-SH)は

、互変異性化できる場合にはチオン基となっていてもよい。この様な化合物の例としては、以上述べてきたメルカプト基もしくはチオン基を部分構造として有する吸着性基（例えば環形成チオアミド基、アルキルメルカプト基、アリールメルカプト基、ヘテロ環メルカプト基など）を分子内に2つ以上有する化合物であってもよいし、また吸着性基の中で、2つ以上のメルカプト基またはチオン基を部分構造として有する吸着性基（例えばジメルカプト置換含窒素ヘテロ環基）を、1つ以上有していてもよい。

【0166】

2つ以上のメルカプト基を部分構造として有する吸着性基（ジメルカプト置換含窒素ヘテロ環基など）の例としては、2, 4-ジメルカプトピリミジン基、2, 4-ジメルカプトトリアジン基、3, 5-ジメルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、2, 5-ジメルカプト-1, 3-チアゾール基、2, 5-ジメルカプト-1, 3-オキサゾール基、2, 7-ジメルカプト-5-メチル-s-トリアゾロ(1, 5-A)-ピリミジン、2, 6, 8-トリメルカプトプリン、6, 8-ジメルカプトプリン、3, 5, 7-トリメルカプト-s-トリアゾロトリアジン、4, 6-ジメルカプトピラゾロピリミジン、2, 5-ジメルカプトイミダゾールなどが挙げられ、2, 4-ジメルカプトピリミジン基、2, 4-ジメルカプトトリアジン基、3, 5-ジメルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基が特に好みしい。

【0167】

吸着性基は一般式 (A) ~ (F) および一般式 (1) ~ (3) のどこに置換されていてもよいが、一般式 (A) ~ (D) においてはRED₁₁、RED₁₂、RED₂、RED₃に、一般式 (E) 、 (F) においてはRED₄₁、R₄₁、RED₄₂、R₄₆~R₄₈に、一般式 (1) ~ (3) においてはR₁、R₂、R₁₁、R₁₂、R₃₁、L₁、L₂₁、L₃₁を除く任意の位置に置換されていることが好ましく、さらに一般式 (A) ~ (F) 全てでRED₁₁~RED₄₂に置換されていることがより好みしい。

【0168】

分光増感色素の部分構造とは分光増感色素の発色団を含む基であり、分光増感

色素化合物から任意の水素原子または置換基を除いた残基である。分光増感色素の部分構造は一般式（A）～（F）および一般式（1）～（3）のどこに置換されていてもよいが、一般式（A）～（D）においてはRED₁₁、RED₁₂、RED₂、RED₃に、一般式（E）、（F）においてはRED₄₁、R₄₁、RED₄₂、R₄₆～R₄₈に、一般式（1）～（3）においてはR₁、R₂、R₁₁、R₁₂、R₃₁、L₁、L₂₁、L₃₁を除く任意の位置に置換されていることが好ましく、さらに一般式（A）～（F）全てでRED₁₁～RED₄₂に置換されていることがより好ましい。好ましい分光増感色素は、典型的にカラー増感技法で用いられる分光増感色素であり、例えばシアニン色素類、複合シアニン色素類、メロシアニン色素類、複合メロシアニン色素類、同極のシアニン色素類、スチリル色素類、ヘミシアニン色素類を含む。代表的な分光増感色素は、リサーチディスクロージャー、アイテム36544、1994年9月に開示されている。前記リサーチディスクロージャー、もしくはF. M. HamerのThe Cyanine dyes and Related Compounds (Interscience Publishers, New York, 1964) に記載される手順によって当業者は、これらの色素を合成することができる。さらに特開平11-95355号（米国特許6,054,260号）の明細書7～14頁に記載された色素類が全てそのまま当てはまる。

【0169】

本発明のタイプ1～4の化合物は、その総炭素数が10～60の範囲のものが好ましい。より好ましくは15～50、さらに好ましくは18～40であり、特に好ましくは18～30である。

【0170】

本発明のタイプ1～4の化合物は、これを用いたハロゲン化銀写真感光材料が露光されることを引き金に1電子酸化され、引き続く反応の後、さらに1電子、あるいはタイプによっては2電子以上の電子が放出され、酸化されるが、その1電子目の酸化電位は、約1.4V以下が好ましく、さらには1.0V以下が好ましい。この酸化電位は好ましくは0Vより高く、より好ましくは0.3Vより高い。従って酸化電位は好ましくは約0～約1.4V、より好ましくは約0.3～約1.0Vの範囲である。

【0171】

ここに酸化電位はサイクリックボルタンメトリーの技法で測定でき、具体的には試料をアセトニトリル：水（0.1Mの過塩素酸リチウムを含む）=80%：20%（容量%）の溶液に溶解し、10分間窒素ガスを通気した後、ガラス状のカーボンディスクを動作電極に用い、プラチナ線を対電極に用い、そしてカロメル電極（SCE）を参照電極に用いて、25°Cで、0.1V/秒の電位走査速度で測定したものである。サイクリックボルタンメトリー波のピーク電位の時に酸化電位対SCEをとる。

【0172】

本発明のタイプ1～4の化合物が1電子酸化され、引き続く反応の後、さらに1電子を放出する化合物である場合には、この後段の酸化電位は好ましくは-0.5V～-2Vであり、より好ましくは-0.7V～-2Vであり、さらに好ましくは-0.9V～-1.6Vである。

【0173】

本発明のタイプ1～4の化合物が1電子酸化され、引き続く反応の後、さらに2電子以上の電子を放出し、酸化される化合物である場合には、この後段の酸化電位については特に制限はない。2電子目の酸化電位と3電子目以降の酸化電位が明確に区別できない点で、これらを実際に正確に測定し区別することは困難な場合が多いためである。

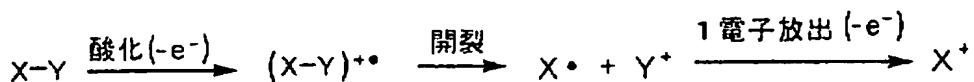
【0174】

次にタイプ5の化合物について説明する。

タイプ5の化合物はX-Yで表され、ここにXは還元性基を、Yは脱離基を表し、Xで表される還元性基が1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続くX-Y結合の開裂反応を伴ってYを脱離してXラジカルを生成し、そこからさらにもう1電子を放出し得る化合物である。この様なタイプ5の化合物が酸化された時の反応は、以下の式で表すことができる。

【0175】

【化23】



【0176】

タイプ5の化合物は好ましくはその酸化電位が0～1.4Vであり、より好ましくは0.3V～1.0Vである。また上記反応式において生成するラジカルX[•]の酸化電位は-0.7V～-2.0Vであることが好ましく、-0.9V～-1.6Vがより好ましい。

【0177】

タイプ5の化合物は、好ましくは一般式(G)で表される。

【0178】

一般式(G)

【化24】



【0179】

一般式(G)においてRED₀は還元性基を表し、L₀は脱離基を表し、R₀およびR₀₀は水素原子または置換基を表す。RED₀とR₀、およびR₀とR₀₀とは互いに結合して環構造を形成してもよい。RED₀は一般式(C)のRED₂と同義の基を表し、その好ましい範囲も同じである。R₀およびR₀₀は一般式(C)のR₂₁およびR₂₂と同義の基であり、その好ましい範囲も同じである。但しR₀およびR₀₀が、水素原子を除いて、L₀と同義の基を表すことはない。RED₀とR₀とは互いに結合して環構造を形成してもよく、ここに環構造の例としては、一般式(C)のRED₂とR₂₁が連結して環構造を形成する場合と同じ例が挙げられ、その好ましい範囲も同じである。R₀とR₀₀とが互いに結合して形成される環構造の例としては、シクロペンタン環やテトラヒドロフラン環などが挙げられる。一般式(G)においてL₀は、一般式(C)のL₂と同義の基であり

、その好ましい範囲も同じである。

【0180】

一般式（G）で表される化合物は分子内にハロゲン化銀への吸着性基、もしくは分光増感色素の部分構造を有していることが好ましいが、 L_0 がシリル基以外の基を表す時、分子内に吸着性基を同時に2つ以上有することはない。但しここで吸着性基としてのスルフィド基は、 L_0 に依らず、これを2つ以上有していてもよい。

【0181】

一般式（G）で表される化合物が有するハロゲン化銀への吸着性基としては、本発明のタイプ1～4の化合物が有していてもよい吸着性基と同じものがその例として挙げられるが、さらに加えて、特開平11-95355号の明細書4～7頁に「ハロゲン化銀吸着基」として記載されているもの全てが挙げられ、好ましい範囲も同じである。

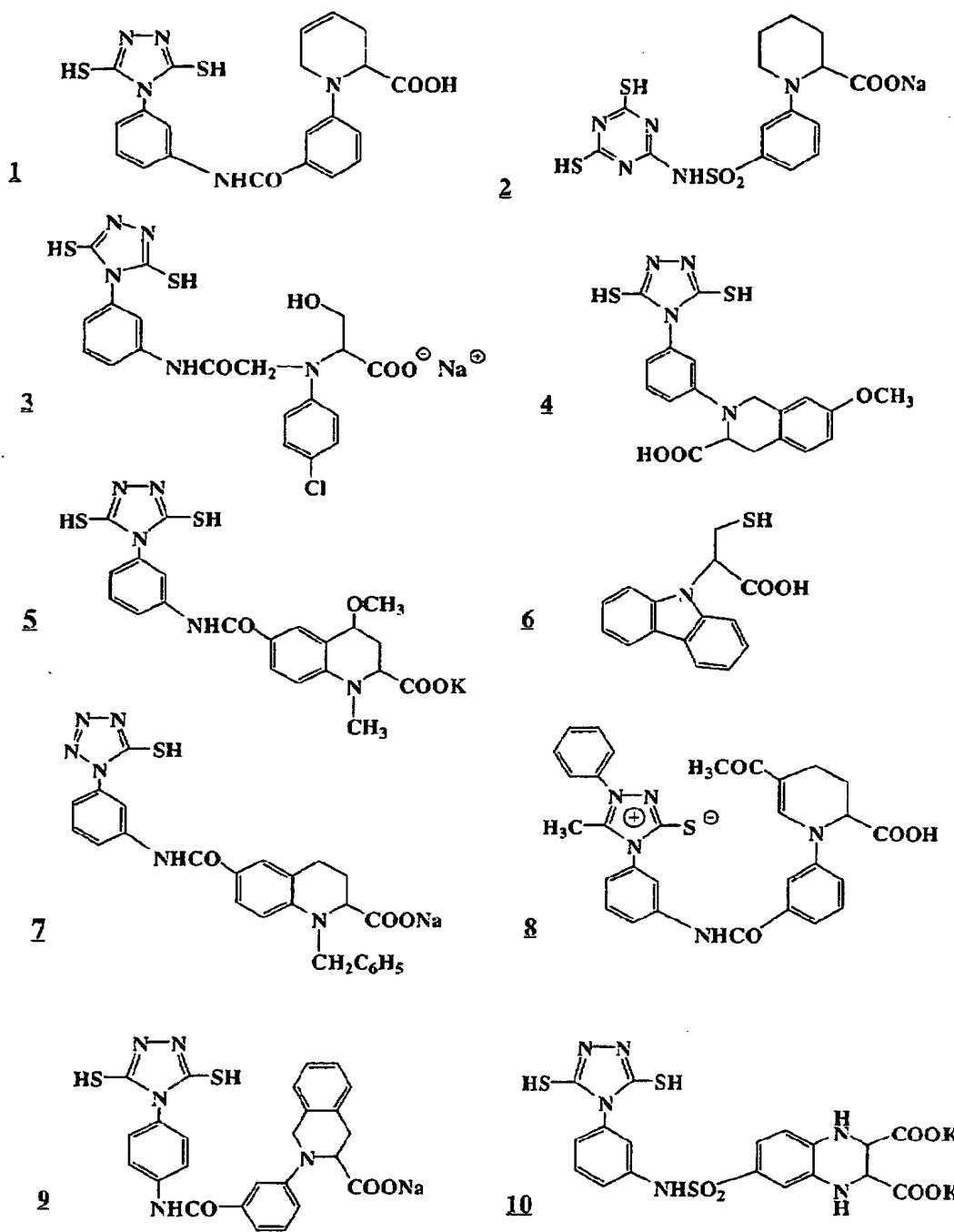
一般式（G）で表される化合物が有していてもよい分光増感色素の部分構造とは、本発明のタイプ1～4の化合物が有していてもよい分光増感色素の部分構造と同じであるが、同時に特開平11-95355号の明細書7～14頁に「光吸収性基」として記載されているもの全てが挙げられ、好ましい範囲も同じである。

【0182】

以下に本発明のタイプ1～5の化合物の具体例を列挙するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

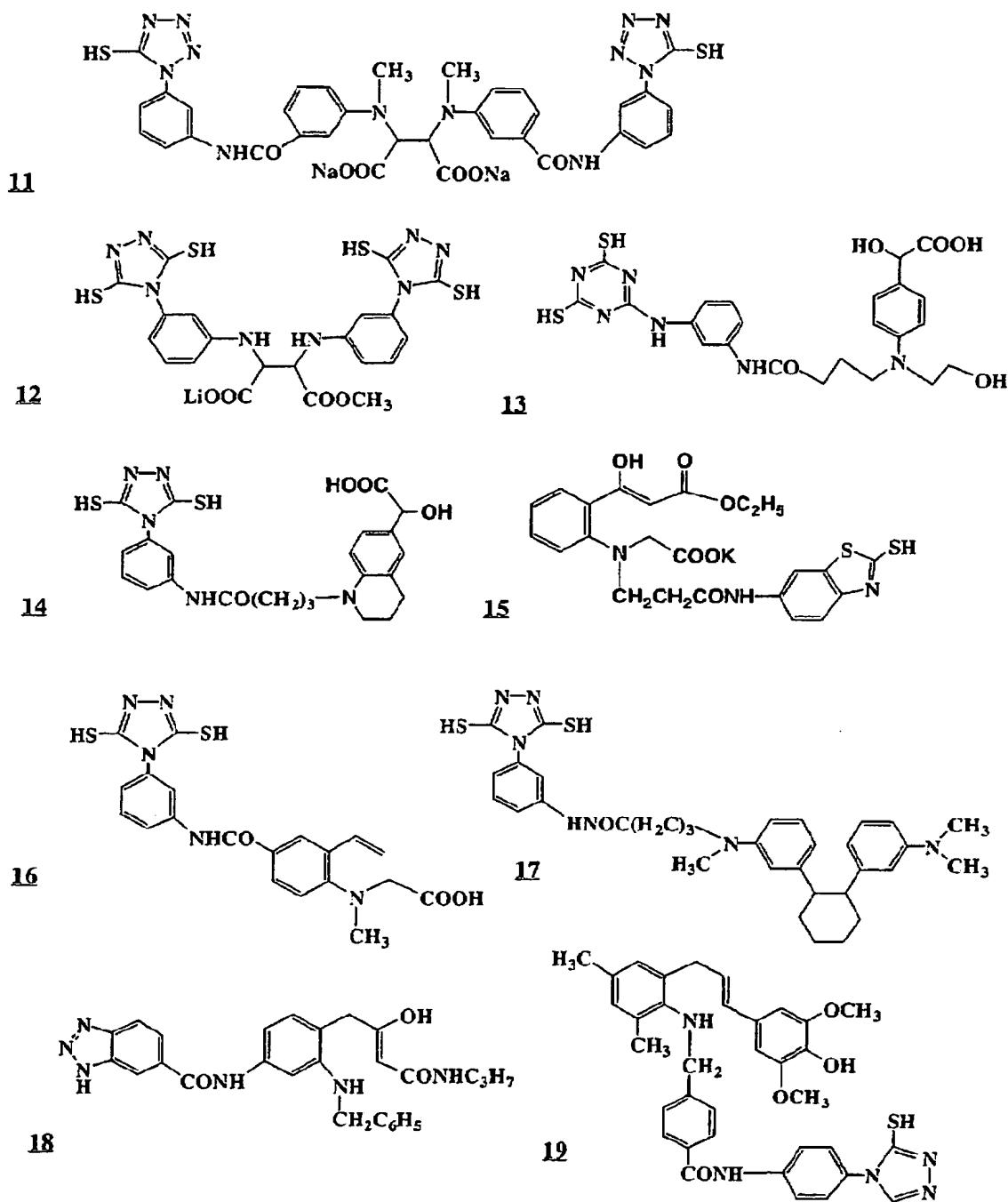
【0183】

【化 25】



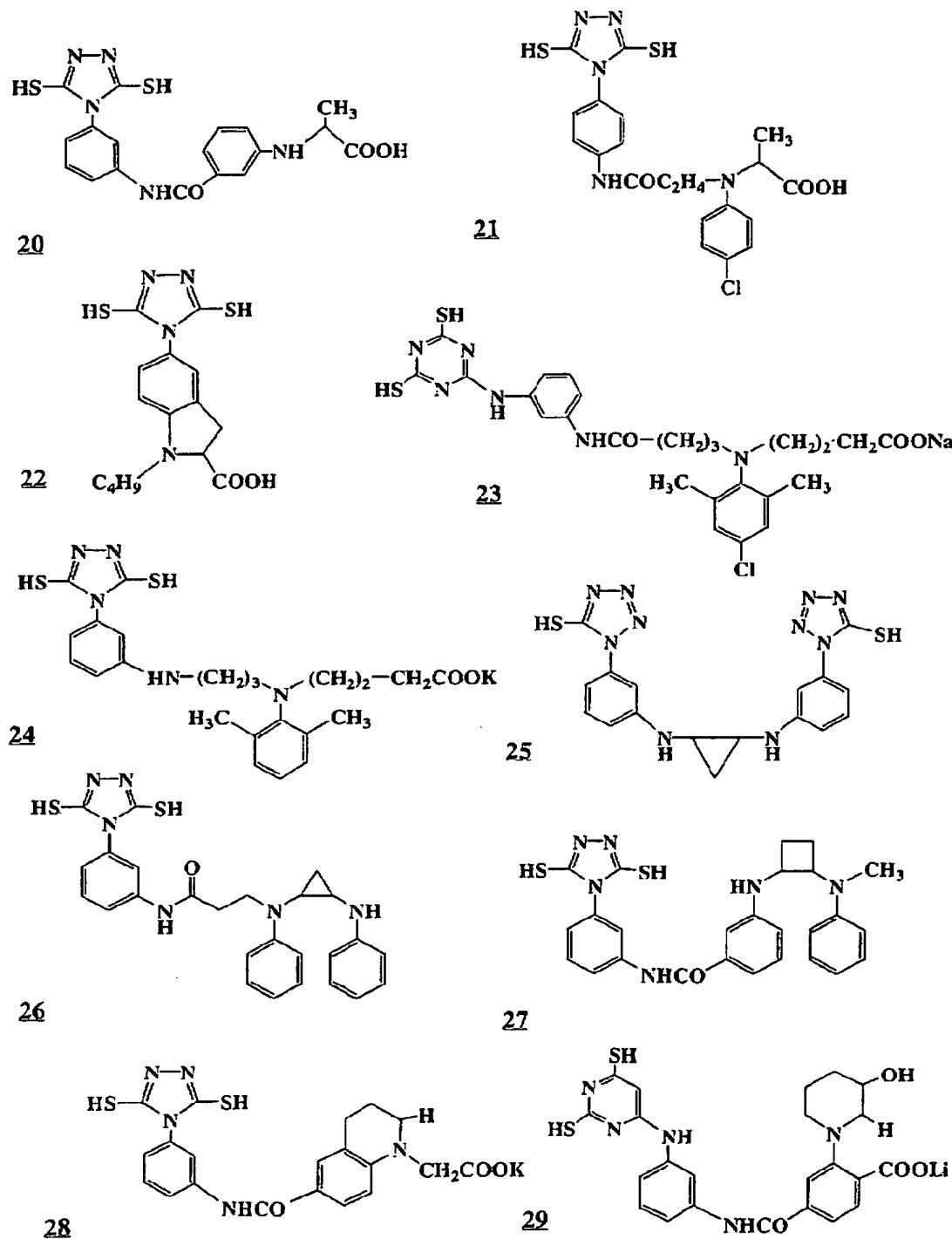
【0184】

【化26】



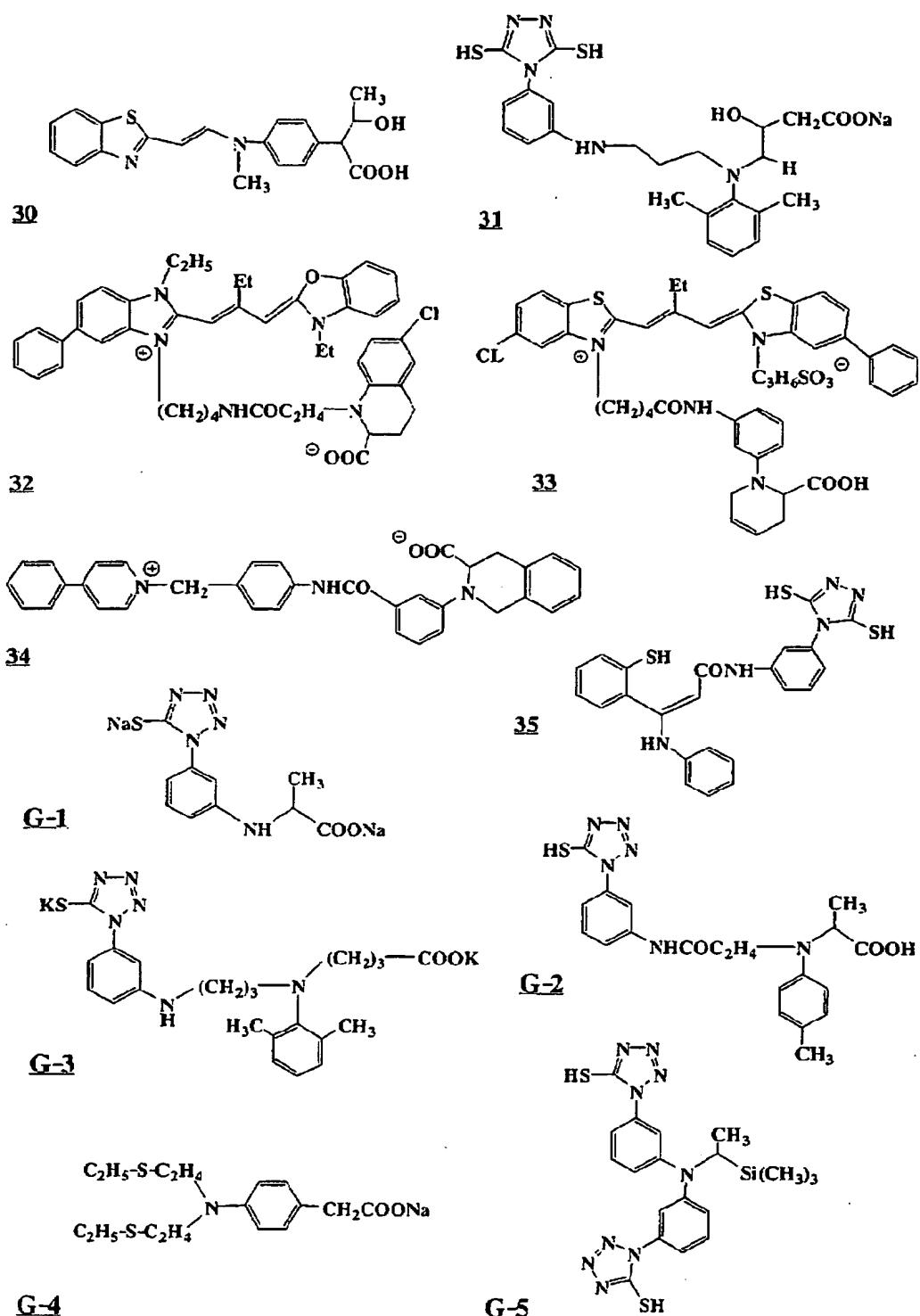
【0185】

【化 2 7】



【0186】

【化28】



【0187】

本発明のタイプ1～4の化合物は、それぞれ特願2002-192373号、

特願2002-188537号、特願2002-188536号、特願2001-272137号、特願2002-192374号において、詳細に説明した化合物と同じものである。これら特許出願明細書に記載した具体的化合物例もまた、本発明のタイプ1～4の化合物の具体例として挙げができる。また本発明のタイプ1～4の化合物の合成例も、これら特許に記載したものと同じである。

【0188】

本発明のタイプ5の化合物の具体例としては、さらに特開平9-211769号（28～32頁の表Eおよび表Fに記載の化合物PMT-1～S-37）、特開平9-211774号、特開平11-95355号（化合物INV1～36）、特表2001-500996号（化合物1～74、80～87、92～122）、米国特許5,747,235号、米国特許5,747,236号、欧州特許786692A1号（化合物INV1～35）、欧州特許893732A1号、米国特許6,054,260号、米国特許5,994,051号などの特許に記載の「1光子2電子増感剤」または「脱プロトン化電子供与増感剤」と称される化合物の例が、そのまま挙げられる。

【0189】

本発明のタイプ1～5の化合物は感光性ハロゲン化銀乳剤調製時、熱現像感光材料製造工程中のいかなる場合にも使用しても良い。例えば感光性ハロゲン化銀粒子形成時、脱塩工程、化学増感時、塗布前などである。またこれらの工程中の複数回に分けて添加することも出来る。添加位置として好ましくは、感光性ハロゲン化銀粒子形成終了時から脱塩工程の前、化学増感時（化学増感開始直前から終了直後）、塗布前であり、より好ましくは化学増感時から非感光性有機銀塩と混合される前までである。

【0190】

本発明のタイプ1～5の化合物は水、メタノール、エタノールなどの水可溶性溶媒またはこれらの混合溶媒に溶解して添加することが好ましい。水に溶解する場合、pHを高くまたは低くした方が溶解度が上がる化合物については、pHを高くまたは低くして溶解し、これを添加しても良い。

【0191】

本発明のタイプ1～5の化合物は感光性ハロゲン化銀と非感光性有機銀塩を含有する乳剤層中に使用するのが好ましいが、感光性ハロゲン化銀と非感光性有機銀塩を含有する乳剤層と共に保護層や中間層に添加しておき、塗布時に拡散させてもよい。本発明の化合物の添加時期は増感色素の前後を問わず、それぞれ好ましくはハロゲン化銀1モル当たり、 $1 \times 10^{-9} \sim 5 \times 10^{-1}$ モル、更に好ましくは $1 \times 10^{-8} \sim 5 \times 10^{-2}$ モルの割合でハロゲン化銀乳剤層に含有する。

【0192】

13) 吸着基と還元基を有する吸着性レドックス化合物

本発明においては、分子内に銀への吸着基と還元基を有する吸着性レドックス化合物を含有させることが特徴である。本吸着性レドックス化合物は下記式(I)で表される化合物であることが好ましい。

【0193】

式(I) A-(W)n-B

[式(I)中、Aはハロゲン化銀に吸着可能な基(以後、吸着基と呼ぶ)を表し、Wは2価の連結基を表し、nは0または1を表し、Bは還元基を表す。]

【0194】

次に式(I)について詳細に説明する。

式(I)中、Aで表される吸着基とはハロゲン化銀に直接吸着する基、またはハロゲン化銀への吸着を促進する基であり、具体的には、メルカプト基(またはその塩)、チオニン基(-C(=S)-)、窒素原子、硫黄原子、セレン原子およびテルル原子から選ばれる少なくとも1つの原子を含むヘテロ環基、スルフィド基、ジスルフィド基、カチオン性基、またはエチニル基等が挙げられる。

【0195】

吸着基としてメルカプト基(またはその塩)とは、メルカプト基(またはその塩)そのものを意味すると同時に、より好ましくは、少なくとも1つのメルカプト基(またはその塩)の置換したヘテロ環基またはアリール基またはアルキル基を表す。ここにヘテロ環基とは、少なくとも5員～7員の、単環もしくは縮合環の、芳香族または非芳香族のヘテロ環基、例えばイミダゾール環基、チアゾール

環基、オキサゾール環基、ベンゾイミダゾール環基、ベンゾチアゾール環基、ベンゾオキサゾール環基、トリアゾール環基、チアジアゾール環基、オキサジアゾール環基、テトラゾール環基、プリン環基、ピリジン環基、キノリン環基、イソキノリン環基、ピリミジン環基、トリアジン環基等が挙げられる。また4級化された窒素原子を含むヘテロ環基でもよく、この場合、置換したメルカプト基が解離してメソイオンとなっていてもよく、この様なヘテロ環基の例としてはイミダゾリウム環基、ピラゾリウム環基、チアゾリウム環基、トリアゾリウム環基、テトラゾリウム環基、チアジアゾリウム環基、ピリジニウム環基、ピリミジニウム環基、トリアジニウム環基などが挙げられ、中でもトリアゾリウム環基（例えば1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオレート環基）が好ましい。アリール基としてはフェニル基またはナフチル基が挙げられる。アルキル基としては炭素数1～30の直鎖または分岐または環状のアルキル基が挙げられる。メルカプト基が塩を形成するとき、対イオンとしてはアルカリ金属、アルカリ土類金属、重金属などのカチオン（Li⁺、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ag⁺、Zn²⁺等）、アンモニウマイオン、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基、ホスホニウムイオンなどが挙げられる。

【0196】

吸着基としてのメルカプト基はさらにまた、互変異性化してチオン基となっていてもよく、具体的にはチオアミド基（ここでは-C(=S)-NH-基）、および該チオアミド基の部分構造を含む基、すなわち、鎖状もしくは環状のチオアミド基、チオウレイド基、チオウレタン基、またはジチオカルバミン酸エステル基などが挙げられる。ここで環状の例としてはチアゾリジン-2-チオン基、オキサゾリジン-2-チオン基、2-チオヒダントイン基、ローダニン基、イソローダニン基、チオバルビツール酸基、2-チオキソ-オキサゾリジン-4-オン基などが挙げられる。

【0197】

吸着基としてチオン基とは、上述のメルカプト基が互変異性化してチオン基となつた場合を含め、メルカプト基に互変異性化できない（チオン基の α 位に水素原子を持たない）、鎖状もしくは環状のチオアミド基、チオウレイド基、チオウ

レタン基、またはジチオカルバミン酸エステル基も含まれる。

【0198】

吸着基として窒素原子、硫黄原子、セレン原子およびテルル原子から選ばれる少なくとも1つの原子を含むヘテロ環基とは、イミノ銀 ($>NAg$) を形成しうる—NH—基をヘテロ環の部分構造として有する含窒素ヘテロ環基、または配位結合で銀イオンに配位し得る、"—S—"基または"—Se—"基または"—Te—"基または"—N—"基をヘテロ環の部分構造として有するヘテロ環基で、前者の例としてはベンゾトリアゾール基、トリアゾール基、インダゾール基、ピラゾール基、テトラゾール基、ベンゾイミダゾール基、イミダゾール基、プリン基などが、後者の例としてはチオフェン基、チアゾール基、オキサゾール基、ベンゾチオフェン基、ベンゾチアゾール基、ベンゾオキサゾール基、チアジアゾール基、オキサジアゾール基、トリアジン基、セレノアゾール基、ベンゾセレノアゾール基、テルルアゾール基、ベンゾテルルアゾール基などが挙げられる。好ましくは前者である。

【0199】

吸着基としてスルフィド基またはジスルフィド基とは、"—S—"または"—S—S—"の部分構造を有する基すべてが挙げられるが、好ましくはアルキル（またはアルキレン）—X—アルキル（またはアルキレン）、アリール（またはアリーレン）—X—アルキル（またはアルキレン、アリール（またはアリーレン）—X—アリール（またはアリーレン）の部分構造を有する基で、ここにXは—S—基または—S—S—基を表す。さらにこれらのスルフィド基またはジスルフィド基は、環状構造を形成していてもよく、環状構造を形成する場合の具体例としてはチオラン環、1, 3-ジチオラン環、1, 2-ジチオラン環、チアン環、ジチアン環、チオモルホリン環などを含む基が挙げられる。スルフィド基として特に好ましくはアルキル（またはアルキレン）—S—アルキル（またはアルキレン）の部分構造を有する基が、またジスルフィド基として特に好ましくは1, 2-ジチオラン環基が挙げられる。

【0200】

吸着基としてカチオン性基とは、4級化された窒素原子を含む基を意味し、具

体的にはアンモニオ基または4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基を含む基である。ここにアンモニオ基とは、トリアルキルアンモニオ基、ジアルキルアリールアンモニオ基、アルキルジアリールアンモニオ基などで、例えばベンジルジメチルアンモニオ基、トリヘキシルアンモニオ基、フェニルジエチルアンモニオ基などが挙げられる。4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基とは、例えばピリジニオ基、キノリニオ基、イソキノリニオ基、イミダゾリオ基などが挙げられる。好ましくはピリジニオ基およびイミダゾリオ基であり、特に好ましくはピリジニオ基である。これら4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基は任意の置換基を有していてもよいが、ピリジニオ基およびイミダゾリオ基の場合、置換基として好ましくはアルキル基、アリール基、アシルアミノ基、クロル原子、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基などが挙げられ、ピリジニオ基の場合、置換基として特に好ましくはフェニル基である。

吸着基としてエチニル基とは、 $-C\equiv C-$ 基を意味し、該水素原子は置換されてもよい。

【0201】

上記の吸着基は任意の置換基を有していてもよい。置換基としては、例えばハロゲン原子（フッ素原子、クロル原子、臭素原子、または沃素原子）、アルキル基（直鎖、分岐、環状のアルキル基で、ビシクロアルキル基や活性メチル基を含む）、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基（置換する位置は問わない）、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、カルバモイル基、N-ヒドロキシカルバモイル基、N-アシルカルバモイル基、N-スルホニルカルバモイル基、N-カルバモイルカルバモイル基、チオカルバモイル基、N-スルファモイルカルバモイル基、カルバゾイル基、カルボキシ基またはその塩、オキサリル基、オキサモイル基、シアノ基、カルボンイミドイル基（Carbonimido基）、ホルミル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基（エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む）、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、（アルコキシもしくはアリールオキシ）カルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、（アルキル、アリール、

またはヘテロ環) アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、N-ヒドロキシウレイド基、イミド基、(アルコキシもしくはアリールオキシ) カルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ヒドラジノ基、アンモニオ基、オキサモイルアミノ基、N-(アルキルもしくはアリール) スルホニルウレイド基、N-アシルウレイド基、N-アシルスルファモイルアミノ基、ヒドロキシアミノ基、ニトロ基、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基(例えばピリジニオ基、イミダゾリオ基、キノリニオ基、イソキノリニオ基)、イソシアノ基、イミノ基、メルカプト基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環) チオ基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環) ジチオ基、(アルキルまたはアリール) スルホニル基、(アルキルまたはアリール) スルフィニル基、スルホ基またはその塩、スルファモイル基、N-アシルスルファモイル基、N-スルホニルスルファモイル基またはその塩、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基等が挙げられる。なおここで活性メチル基とは2つの電子求引性基で置換されたメチル基を意味し、ここに電子求引性基とはアシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、カルボンイミドイル基(Carbonimidoyle基)を意味する。ここで2つの電子求引性基は互いに結合して環状構造をとっていてもよい。また塩とは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、重金属などの陽イオンや、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオンなどの有機の陽イオンを意味する。

【0202】

さらに吸着基の具体例としては、さらに特開平11-95355号の明細書p4～p7に記載されているものが挙げられる。

【0203】

式(I)中、Aで表される吸着基として好ましいものは、メルカプト置換ヘテロ環基(例えば2-メルカプトチアジアゾール基、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール基、5-メルカプトテトラゾール基、2-メルカプト-1,3

、4-オキサジアゾール基、2-メルカプトベンズチアゾール基、2-メルカプトベンズイミダゾール基、1,5-ジメチル-1,2,4-トリアゾリウム-3-チオレート基など)ジメルカプト置換ヘテロ環基(例えば2,4-ジメルカプトピリミジン基、2,4-ジメルカプトトリアジン基、3,5-ジメルカプト-1,2,4-トリアゾール基、2,5-ジメルカプト-1,3-チアゾール基など)、またはイミノ銀(>NAg)を形成しうる-NH-基をヘテロ環の部分構造として有する含窒素ヘテロ環基(例えばベンゾトリアゾール基、ベンズイミダゾール基、インダゾール基など)であり、特に好ましいものはジメルカプト置換ヘテロ環基である。

【0204】

式(I)中、Wは2価の連結基を表す。該連結基は写真性に悪影響を与えないものであればどのようなものでも構わない。例えば炭素原子、水素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子から構成される2価の連結基が利用できる。具体的には炭素数1~20のアルキレン基(例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基等)、炭素数2~20のアルケニレン基、炭素数2~20のアルキニレン基、炭素数6~20のアリーレン基(例えばフェニレン基、ナフチレン基等)、-CO-、-SO₂-、-O-、-S-、-NR₁-、これらの連結基の組み合わせ等があげられる。ここでR₁は水素原子、脂肪族基、アリール基を表わす。R₁で表される脂肪族基は好ましくは、炭素数1~30のものであって特に炭素数1~20の直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基(例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アリル基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基、プロパルギル基、3-ペンチニル基、ベンジル基等)が挙げられ、R₁で表されるアリール基は好ましくは、炭素数6~30、さらに好ましくは炭素数6~20の単環または縮環のアリール基であり、例えばフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。Wで表される連結基は任意の置換基を有していてもよく、この任意の置換基は前述の吸着基の置換基として説明したものと同義である。

【0205】

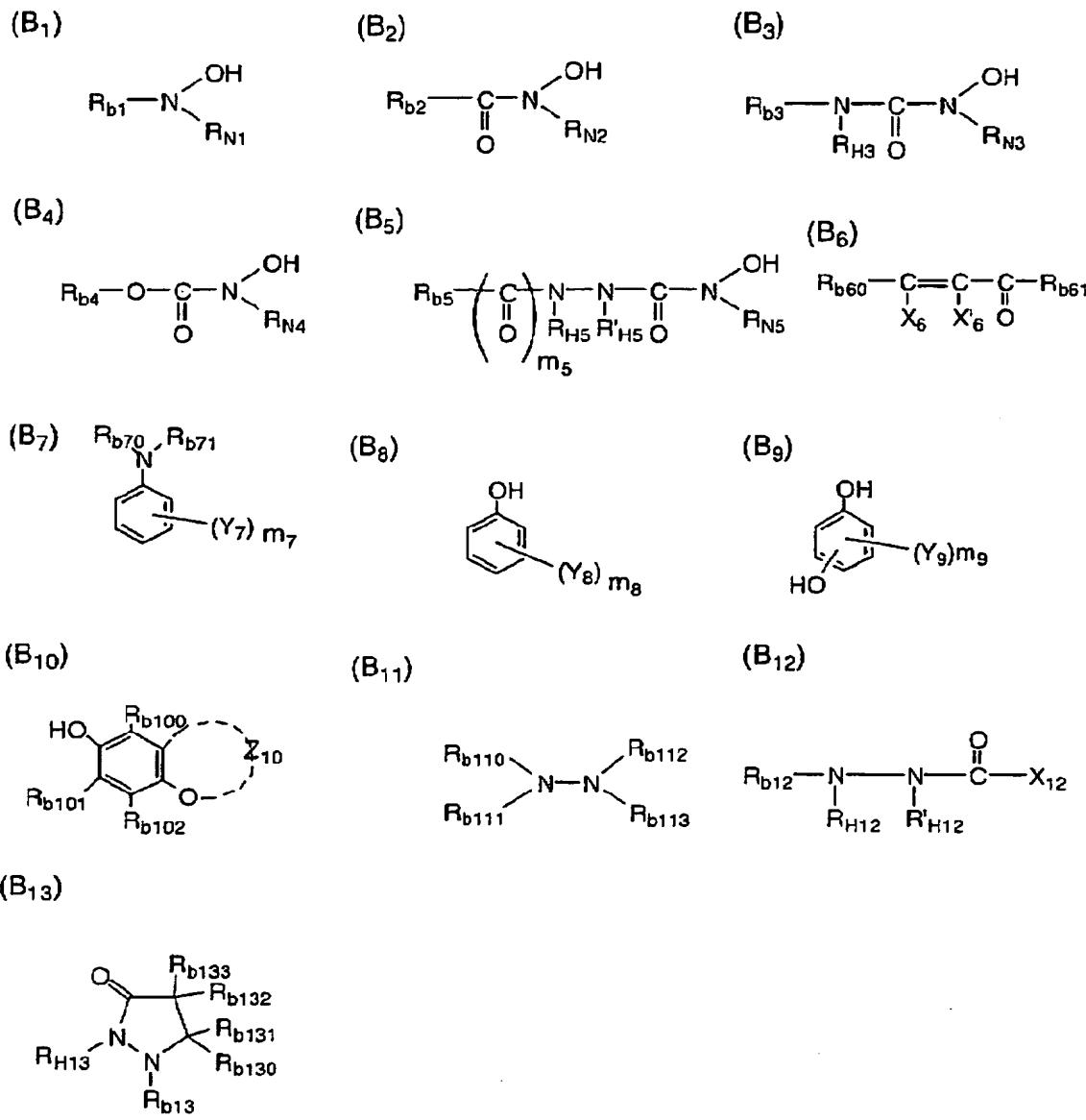
式(I)中、Bで表される還元基とは銀イオンを還元可能な基を表し、例えばホルミル基、アミノ基、アセチレン基やプロパルギル基などの3重結合基、メルカプト基、ヒドロキシルアミン類、ヒドロキサム酸類、ヒドロキシウレア類、ヒドロキシウレタン類、ヒドロキセミカルバジド類、レダクトン類（レダクトン誘導体を含む）、アニリン類、フェノール類（クロマン-6-オール類、2,3-ジヒドロベンゾフラン-5-オール類、アミノフェノール類、スルホンアミドフェノール類、およびハイドロキノン類、カテコール類、レゾルシノール類、ベンゼントリオール類、ビスフェノール類のようなポリフェノール類を含む）、ヒドラジン類、ヒドラジド類、フェニドン類から選ばれる化合物から誘導される残基等が挙げられる。

【0206】

式(I)中、Bで表される好ましい還元基は、下記式B₁ないしB₁₃で表される化合物から誘導される残基である。

【0207】

【化29】



【0208】

式 (B₁) ~ (B₁₃) において、R_{b1}、R_{b2}、R_{b3}、R_{b4}、R_{b5}、R_{b70}、R_{b71}、R_{b110}、R_{b111}、R_{b112}、R_{b113}、R_{b12}、R_{b13}、R_{N1}、R_{N2}、R_{N3}、R_{N4}、R_{N5}は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表し、R_{H3}、R_{H5}、R'_{H5}、R_{H12}、R'_{H12}、R_{H1}は水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、アルキルスルホニル基もしくはアリールスルホニル基を表し、このうちR_{H3}はさらにヒドロキシ基であってもよい。R_{b100}、R_{b101}、R_{b102}、R_{b130}~R_{b133}は水素原子または置換基を表す

。Y₇、Y₈はヒドロキシ基を除く置換基を表し、Y₉は置換基を表し、m₅は0または1、m₇は0～5の整数、m₈は1～5の整数、m₉は0～4の整数を表す。Y₇、Y₈、Y₉はさらにベンゼン環に縮合するアリール基（例えばベンゼン縮合環）であってもよく、さらにこれが置換基を有していてもよい。Z₁₀は環を形成し得る非金属原子団を表し、X₁₂は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アミノ基（アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、または環状のアミノ基を含む）、カルバモイル基を表す。

【0209】

式 (B₆) においてX₆、X'₆はそれぞれヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アミノ基（アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、または環状のアミノ基を含む）、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アルコキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アシルオキシ基、アシルチオ基、アルキルアミノカルボニルオキシ基、またはアリールアミノカルボニルオキシ基を表す。R_{b60}、R_{b61}はアルキル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基を表し、R_{b60}とR_{b61}は互いに結合して環状構造を形成してもよい。

【0210】

上記の式 (B₁) ～ (B₁₃) の各基の説明の中で、アルキル基とは炭素数1～30の、直鎖、分岐もしくは環状の、置換もしくは無置換のアルキル基を意味し、アリール基とはフェニル基やナフチル基のような、単環もしくは縮合環の、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環を表し、ヘテロ環基とはヘテロ原子を少なくとも1つ含有する、芳香族もしくは非芳香族の、単環もしくは縮合環の、置換もしくは無置換のヘテロ環基を意味する。

また式 (B₁) ～ (B₁₃) の各基の説明の中で述べられている置換基とは前述の吸着基の置換基と同義である。これら置換基はこれら置換基でさらに置換されていてもよい。

【0211】

式 (B₁) ～ (B₅) においてR_{N1}、R_{N2}、R_{N3}、R_{N4}、R_{N5}は、好ましくは水素原子またはアルキル基で、ここにアルキル基として好ましくは炭素数1～12の、直

鎖、分岐もしくは環状の、置換もしくは無置換のアルキル基で、より好ましくは炭素数1～6の、直鎖もしくは分岐の、置換もしくは無置換のアルキル基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ベンジル基などである。

式 (B₁) においてR_{b1}は好ましくはアルキル基またはヘテロ環基で、ここにアルキル基とは直鎖、分岐もしくは環状の、置換もしくは無置換のアルキル基で、好ましくは炭素数1～30の、より好ましくは炭素数1～18のアルキル基である。ヘテロ環基とは5員もしくは6員の単環または縮合環の、芳香族または非芳香族のヘテロ環基で、置換基を有していてもよい。ヘテロ環基として好ましくは芳香族ヘテロ環基で、例えばピリジン環基、ピリミジン環基、トリアジン環基、チアゾール環基、ベンゾチアゾール環基、オキサゾール環基、ベンゾオキサゾール環基、イミダゾール環基、ベンゾイミダゾール環基、ピラゾール環基、インダゾール環基、インドール環基、プリン環基、キノリン環基、イソキノリン環基、キナゾリン環基などが挙げられ、特にトリアジン環基、ベンゾチアゾール環基が好ましい。R_{b1}で表されるアルキル基またはヘテロ環基が、その置換基として-N (R_{N1}) OH基をさらに1つもしくは2つ以上有する場合もまた式 (B₁) で表される化合物の好ましい例の一つである。

【0212】

式 (B₂) においてR_{b2}は好ましくはアルキル基、アリール基、またはヘテロ環基で、より好ましくはアルキル基またはアリール基である。アルキル基の好ましい範囲はR_{b1}における説明と同じである。アリール基として好ましくはフェニル基またはナフチル基で、フェニル基が特に好ましく、置換基を有していてもよい。R_{b2}で表される基がその置換基として-CO-N (R_{N2}) OH基をさらに1つもしくは2つ以上有する場合もまた式 (B₂) で表される化合物の好ましい例の一つである。

【0213】

式 (B₃) においてR_{b3}は好ましくはアルキル基またはアリール基で、これらの好ましい範囲はR_{b1}およびR_{b2}における説明と同じである。R_{H3}は好ましくは水素原子、アルキル基、またはヒドロキシ基であり、より好ましくは水素原子である。R_{b3}で表される基がその置換基として-N (R_{H3}) CO-N (R_{N3}) OH基をさらに

1つもしくは2つ以上有する場合もまた式 (B₃) で表される化合物の好ましい例の一つである。またR_{b3}とR_{N3}とが結合して環構造（好ましくは5員または6員の飽和のヘテロ環）を形成していてもよい。

【0214】

式 (B₄) においてR_{b4}は好ましくはアルキル基で、その好ましい範囲はR_{b1}における説明と同じである。R_{b4}で表される基がその置換基として-OCON (R_{N4}) OH基をさらに1つもしくは2つ以上有する場合もまた式 (B₄) で表される化合物の好ましい例の一つである。

【0215】

式 (B₅) においてR_{b5}は好ましくはアルキル基またはアリール基、より好ましくはアリール基で、これらの好ましい範囲はR_{b1}およびR_{b2}における説明と同じである。R_{H5}、R_{H5}は好ましくは水素原子またはアルキル基で、より好ましくは水素原子である。

【0216】

式 (B₆) においてR_{b60}、R_{b61}は、互いに結合して環構造を形成する場合が好ましい。ここで形成される環状構造は、5員～7員の非芳香族の炭素環もしくはヘテロ環で、単環でも縮合環であってもよい。環構造の好ましい例を具体的に挙げれば、例えば2-シクロペンテン-1-オン環、2, 5-ジヒドロフラン-2-オン環、3-ピロリン-2-オン環、4-ピラゾリン-3-オン環、2-シクロヘキセン-1-オン環、5, 6-ジヒドロ-2H-ピラン-2-オン環、5, 6-ジヒドロ-2-ピリドン環、1, 2-ジヒドロナフタレン-2-オン環、クマリン環（ベンゾ- α -ピラン-2-オン環）、2-キノロン環、1, 4-ジヒドロナフタレン-1-オン環、クロモン環（ベンゾ- γ -ピラン-4-オン環）、4-キノロン環、インデン-1-オン環、3-ピロリン-2, 4-ジオン環、ウラシル環、チオウラシル環、ジチオウラシル環などが挙げられ、より好ましくは2-シクロペンテン-1-オン環、2, 5-ジヒドロフラン-2-オン環、3-ピロリン-2-オン環、4-ピラゾリン-3-オン環、1, 2-ジヒドロナフタレン-2-オン環、クマリン環（ベンゾ- α -ピラン-2-オン環）、2-キノロン環、1, 4-ジヒドロナフタレン-1-オン環、クロモン環（ベンゾ- γ -ピラン-4-オン環）

ピラン-4-オン環)、4-キノロン環、インデン-1-オン環、ジチオウラシル環などであり、さらに好ましくは2-シクロペンテン-1-オン環、2, 5-ジヒドロフラン-2-オン環、3-ピロリン-2-オン環、インデン-1-オン環、4-ピラゾリン-3-オン環である。

【0217】

X_6 、 X'_6 が環状のアミノ基を表す時、環状のアミノ基とは窒素原子で結合する非芳香族の含窒素ヘテロ環基で、例えばピロリジノ基、ピペリジノ基、ピペラジノ基、モルホリノ基、1, 4-チアジン-4-イル基、2, 3, 5, 6-テトラヒドロ-1, 4-チアジン-4-イル基、インドリル基などである。

X_6 、 X'_6 として好ましくは、ヒドロキシ基、メルカプト基、アミノ基（アルキルアミノ基、アリールアミノ基、または環状のアミノ基を含む）、アシルアミノ基、スルホンアミド基、またはアシルオキシ基、アシルチオ基であり、より好ましくはヒドロキシ基、メルカプト基、アミノ基、アルキルアミノ基、環状のアミノ基、スルホンアミド基、アシルアミノ基、またはアシルオキシ基であり、特に好ましくはヒドロキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、環状のアミノ基である。さらに X_6 および X'_6 のうち少なくとも1つはヒドロキシ基であることが好ましい。

【0218】

式 (B7) において R_{b70} 、 R_{b71} は好ましくは水素原子、アルキル基またはアリール基で、より好ましくはアルキル基である。アルキル基の好ましい範囲は R_{b1} における説明と同じである。 R_{b70} 、 R_{b71} は互いに結合して環状構造（例えばピロリジン環、ピペリジン環、モルホリノ環、チオモルホリノ環など）を形成していてもよい。 Y_7 で表される置換基として好ましくはアルキル基（その好ましい範囲は R_{b1} における説明と同じ）、アルコキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、クロル原子、スルホ基またはその塩、カルボキシ基またはその塩などで、 m_7 は好ましくは0～2を表す。

【0219】

式 (B8) において m は1～4が好ましく、複数の Y_8 は同じでも異なっていても

よい。 m_8 が1の時の Y_8 、もしくは m_8 が2以上の時の複数の Y_8 のうち少なくとも1つは、アミノ基（アルキルアミノ基、アリールアミノ基を含む）、スルホンアミド基、もしくはアシルアミノ基であることが好ましい。 m_8 が2以上の時、残る Y_8 はスルホンアミド基、アシルアミノ基、ウレイド基、アルキル基、アルキルチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルホ基またはその塩、カルボキシ基またはその塩、クロル原子などが好ましい。ここに Y_8 で表される置換基として、ヒドロキシ基のオルト位またはパラ位に、 o' -（または p' -）ヒドロキシフェニルメチル基（さらに置換基を有していてもよい）が置換されている場合には、一般にビスフェノール類と呼ばれる化合物群を表すが、この場合もまた、式(B8)で表される化合物の好ましい例の一つである。さらに、 Y_8 がベンゼン縮合環を表し、その結果式(B8)がナフトール類を表す場合も非常に好ましい。

【0220】

式(B9)において2つのヒドロキシ基の置換位置は、互いにオルト位（カテコール類）、メタ位（レゾルシノール類）またはパラ位（ハイドロキノン類）であってよい。 m_9 は1～2が好ましく、複数の Y_9 は同じでも異なっていてもよい。 Y_9 で表される置換基として好ましくは、クロル原子、アシルアミノ基、ウレイド基、スルホンアミド基、アルキル基、アルキルチオ基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルホ基またはその塩、カルボキシ基またはその塩、ヒドロキシ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基などが挙げられる。 Y_9 がベンゼン縮合環を表し、その結果式(B9)が1, 4-ナフトハイドロキノン類を表す場合もまた好ましい。式(B9)がカテコール類を表す時、 Y_9 は特にスルホ基またはその塩、ヒドロキシ基が好ましい。

【0221】

式(B10)において R_{b100} 、 R_{b101} 、 R_{b102} が置換基を表す時、置換基の好ましい例は、 Y_9 の好ましい例と同じである。中でもアルキル基（特にメチル基）が好ましい。 Z_{10} が形成する環構造として好ましくは、クロマン環、2, 3-ジヒドロベンゾフラン環であり、これらの環構造は置換基を有していてもよく、またスピロ環を形成していてもよい。

【0222】

式 (B₁₁) においてR_{b110}、R_{b111}、R_{b112}、R_{b113}として好ましくは、アルキル基、アリール基、またはヘテロ環基で、これらの好ましい範囲はR_{b1}およびR_{b2}における説明と同じである。中でもアルキル基が好ましく、R_{b110}～R_{b113}のうち2つのアルキル基が結合して環状構造を形成していてもよい。ここに環状構造とは5員または6員の非芳香族のヘテロ環で、例えばピロリジン環、ピペリジン環、モルホリノ環、チオモルホリノ環、ヘキサヒドロピリダジン環などが挙げられる。

【0223】

式 (B₁₂) においてR_{b12}として好ましくは、アルキル基、アリール基、またはヘテロ環基で、これらの好ましい範囲はR_{b1}およびR_{b2}における説明と同じである。X₁₂は好ましくはアルキル基、アリール基（特にフェニル基）、ヘテロ環基、アルコキシ基、アミノ基（アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、または環状のアミノ基を含む）、カルバモイル基であり、アルキル基（特に炭素数1～8のアルキル基が好ましい）、アリール基（特にフェニル基が好ましい）、アミノ基（アルキルアミノ基、アリールアミノ基、または環状のアミノ基を含む）がより好ましい。R_{H12}、R'_{H12}は好ましくは水素原子またはアルキル基、より好ましくは水素原子である。

【0224】

式 (B₁₃) においてR_{b13}は好ましくはアルキル基またはアリール基であり、これらの好ましい範囲はR_{b1}およびR_{b2}における説明と同じである。R_{b130}、R_{b131}、R_{b132}、R_{b133}は好ましくは水素原子、アルキル基（特に炭素数1～8が好ましい）、アリール基（特にフェニル基が好ましい）である。R_{H13}は水素原子またはアシル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

【0225】

式 (I) 中、Bで表される還元基は好ましくはヒドロキシルアミン類、ヒドロキサム酸類、ヒドロキシウレア類、ヒドロキシセミカルバジド類、フェノール類、ヒドラジン類、ヒドラジド類、フェニドン類であり、特に好ましくはヒドロキシウレア類、ヒドロキシセミカルバジド類、フェノール類、ヒドラジド類、フェ

ニドン類である。

【0226】

式（I）中、Bで表される還元基はその酸化電位を、藤嶋昭著「電気化学測定法」（150-208頁、技報堂出版）や日本化学会編著「実験化学講座」第4版（9巻282-344頁、丸善）に記載の測定法を用いて測定することができる。例えば回転ディスクボルタンメトリーの技法で、具体的には試料をメタノール：pH6.5ブリトン-ロビンソン緩衝液（B r i t t o n - R o b i n s o n b u f f e r）=10%：90%（容量%）の溶液に溶解し、10分間窒素ガスを通気した後、グラッシーカーボン製の回転ディスク電極（RDE）を作用電極に用い、白金線を対極に用い、飽和カロメル電極を参照電極に用いて、25℃、1000回転／分、20mV／秒のスイープ速度で測定できる。得られたボルタモグラムから半波電位（E_{1/2}）を求めることができる。

【0227】

本発明のBで表される還元基は上記測定法で測定した場合、その酸化電位が約-0.3V～約1.0Vの範囲にあることが好ましい。より好ましくは約-0.1V～約0.8Vの範囲であり、特に好ましくは約0～約0.7Vの範囲である。

【0228】

本発明のBで表される還元基は写真業界においてその多くが公知の化合物であり、その例は以下の特許にも記載されている。例えば特開2001-42466号、特開平8-114884号、特開平8-314051号、特開平8-333325号、特開平9-133983号、特開平11-282117号、特開平10-246931号、特開平10-90819号、特開平9-54384号、特開平10-171060、特開平7-77783。またフェノール類の一例として米国特許6054260号に記載の化合物も挙げられる。

【0229】

本発明の式（I）の化合物は、その中にカプラー等の不動性写真用添加剤において常用されているバラスト基またはポリマー鎖が組み込まれているものでもよい。またポリマーとしては、例えば特開平1-100530号に記載のものが挙

げられる。

【0230】

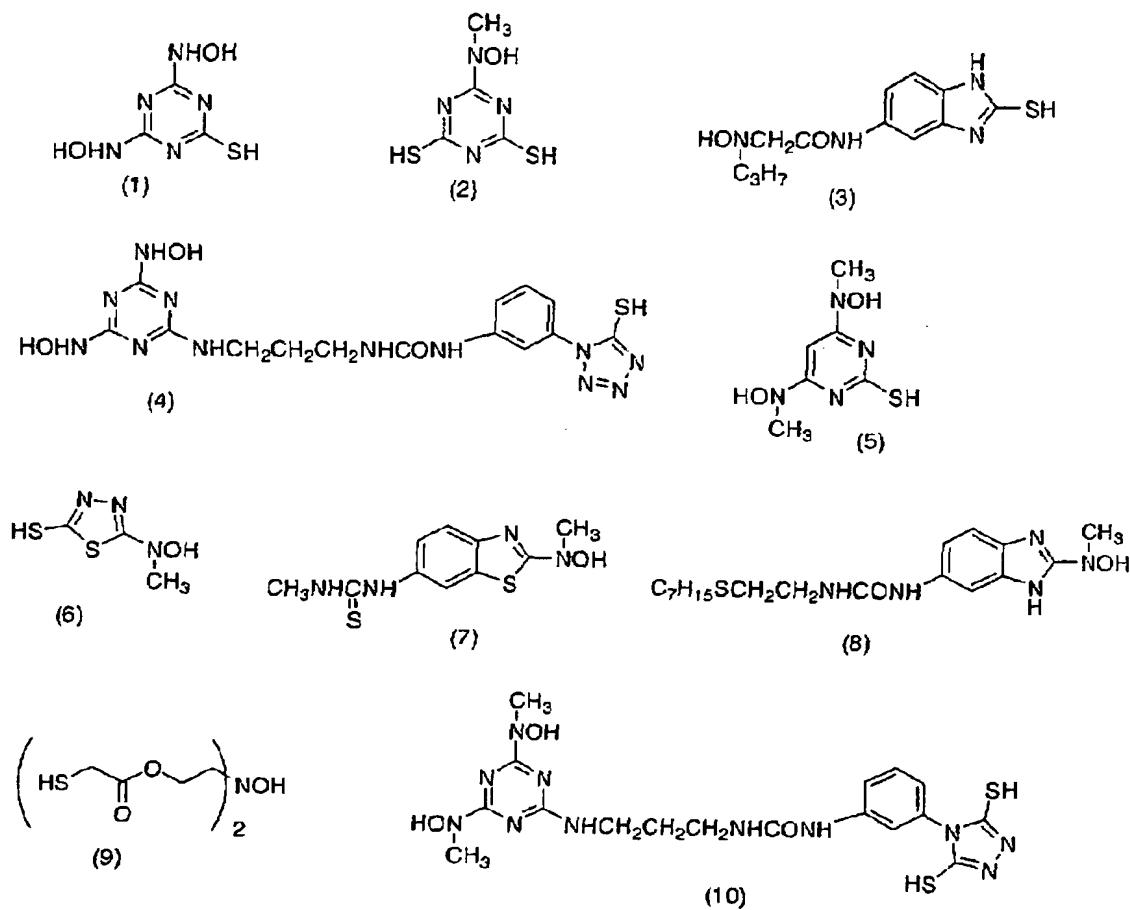
本発明の式（I）の化合物はビス体、トリス体であっても良い。本発明の式（I）の化合物の分子量は好ましくは100～10000の間であり、より好ましくは120～1000の間であり、特に好ましくは15.0～500の間である。

【0231】

以下に本発明の式（I）の化合物を例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、特開2000-330247号公報、特開2001-42446号公報に例示されている化合物も好ましい例である。

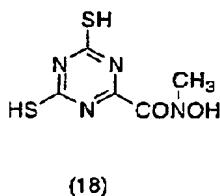
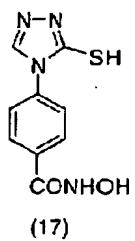
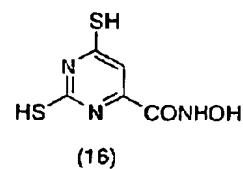
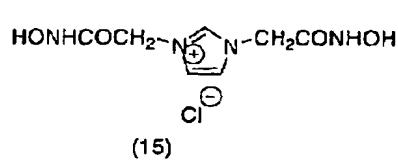
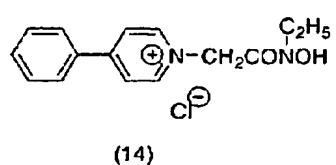
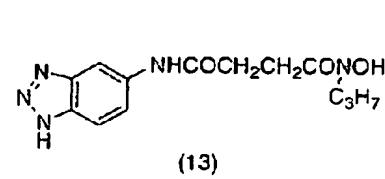
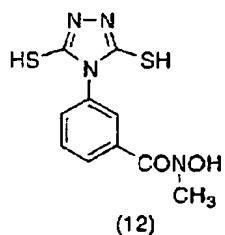
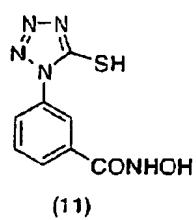
【0232】

【化30】



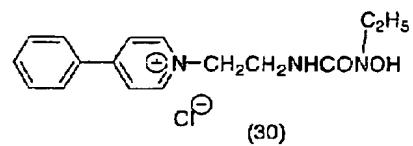
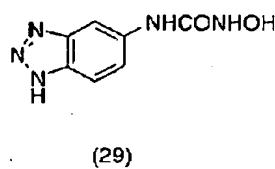
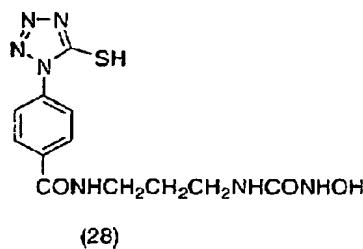
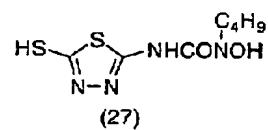
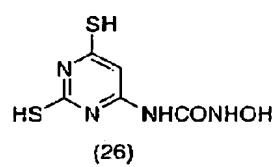
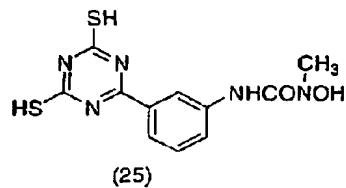
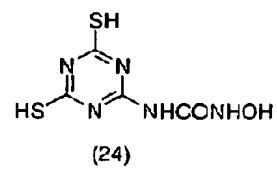
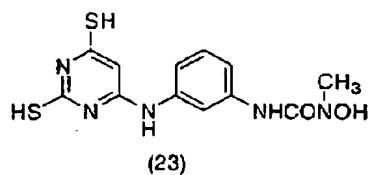
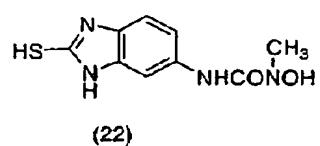
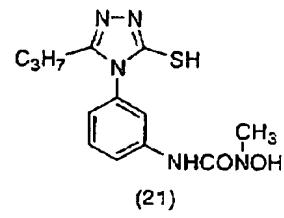
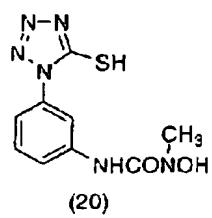
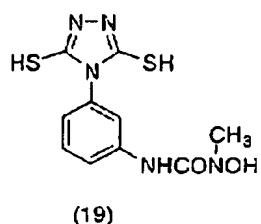
【0233】

【化31】



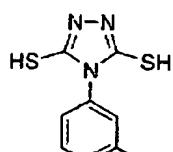
【0234】

【化32】

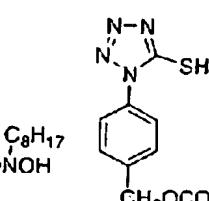


【0235】

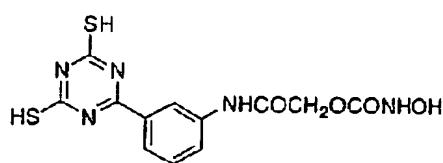
【化 3 3】



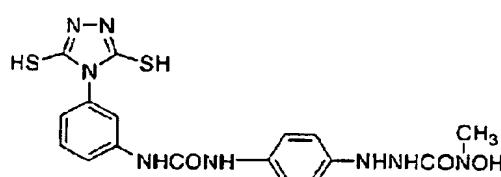
(31)



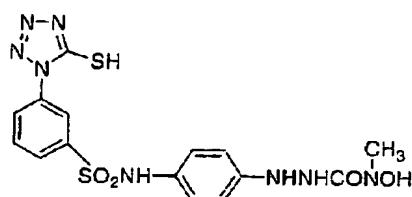
(33)



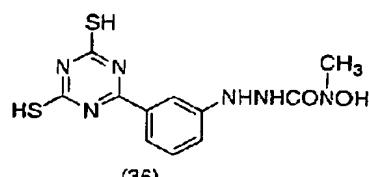
(33)



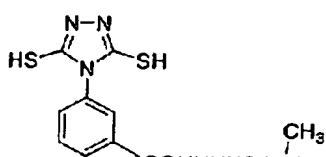
(34)



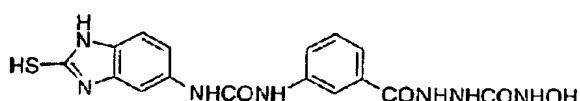
(35)



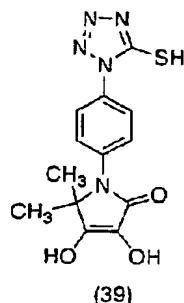
(36)



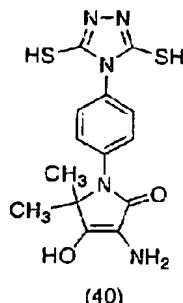
(37)



(38)



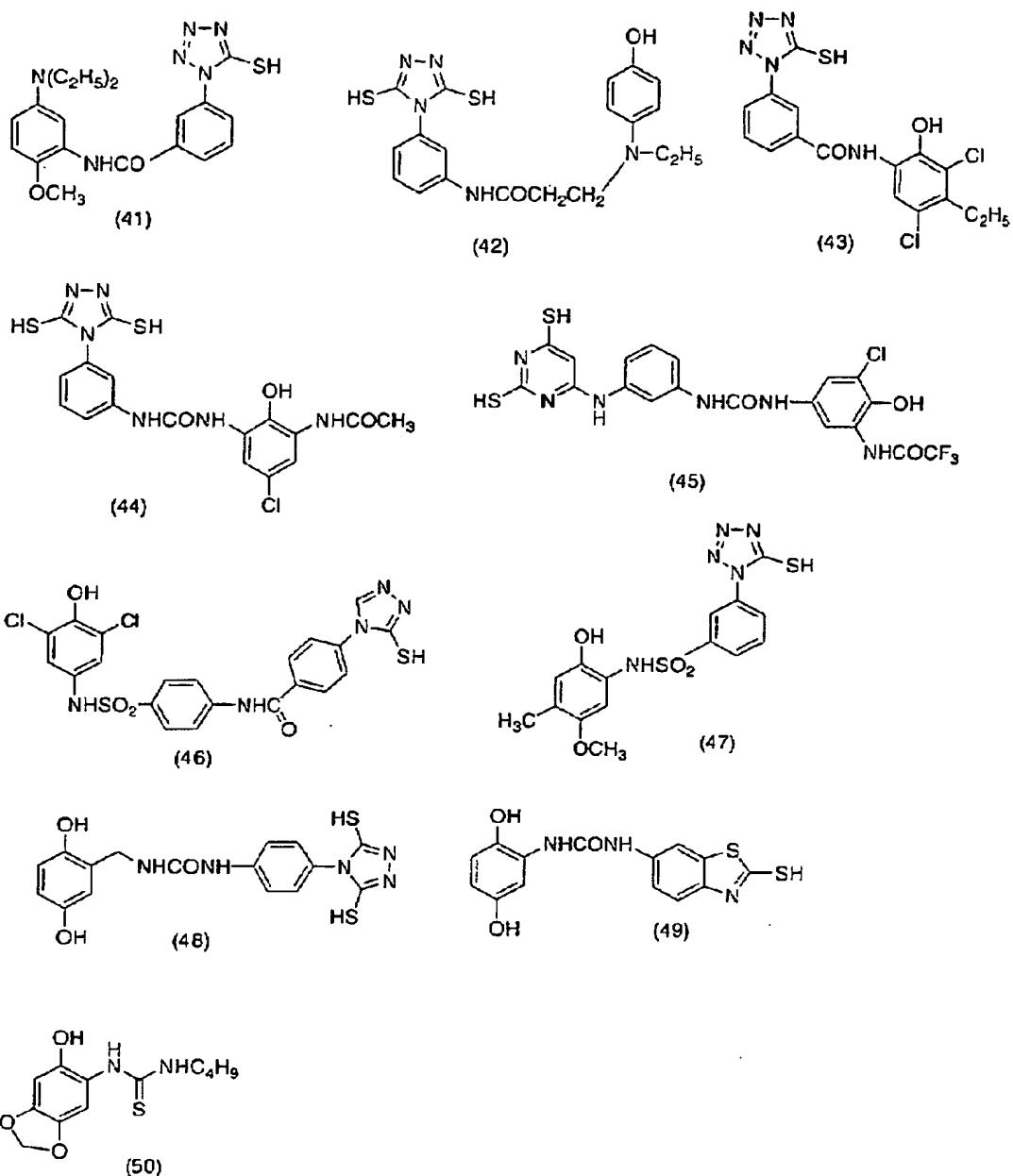
(39)



(40)

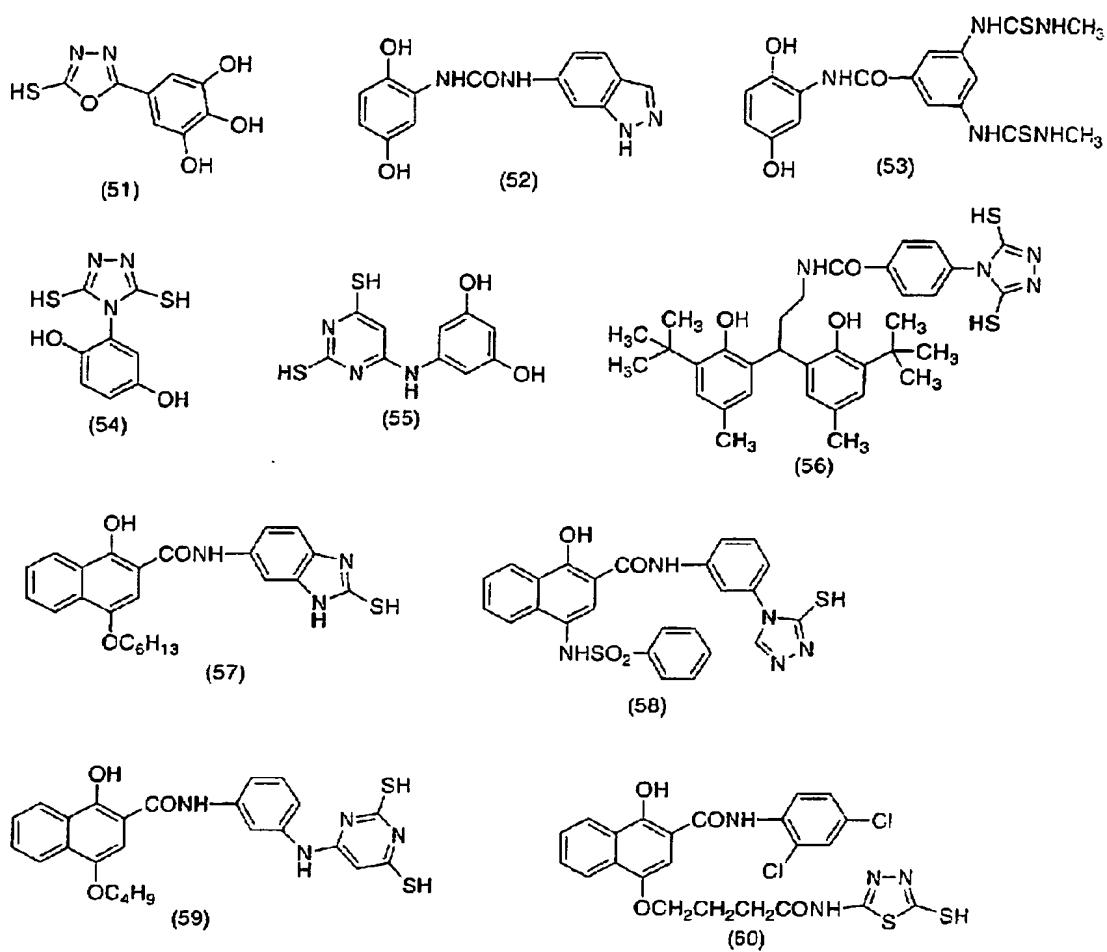
【0236】

【化3 4】



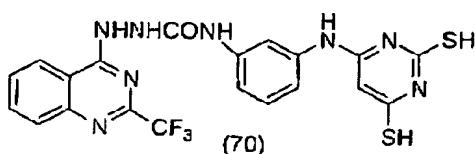
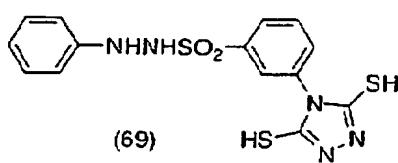
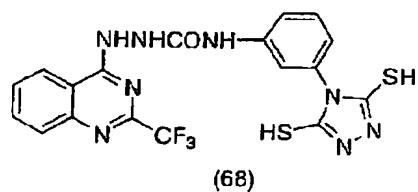
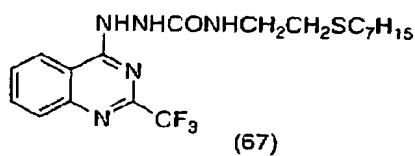
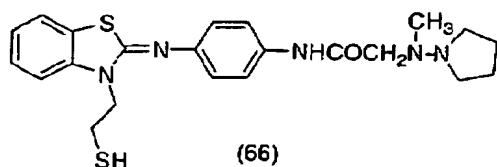
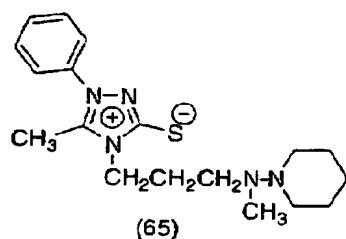
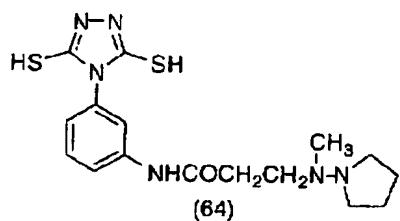
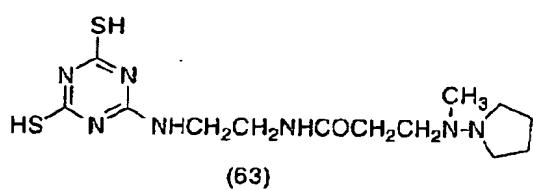
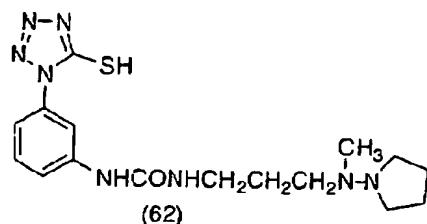
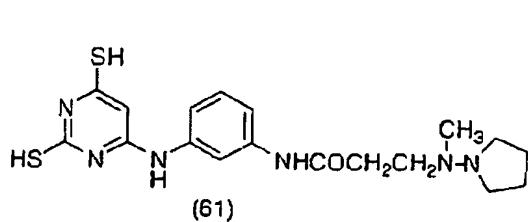
【0237】

【化35】



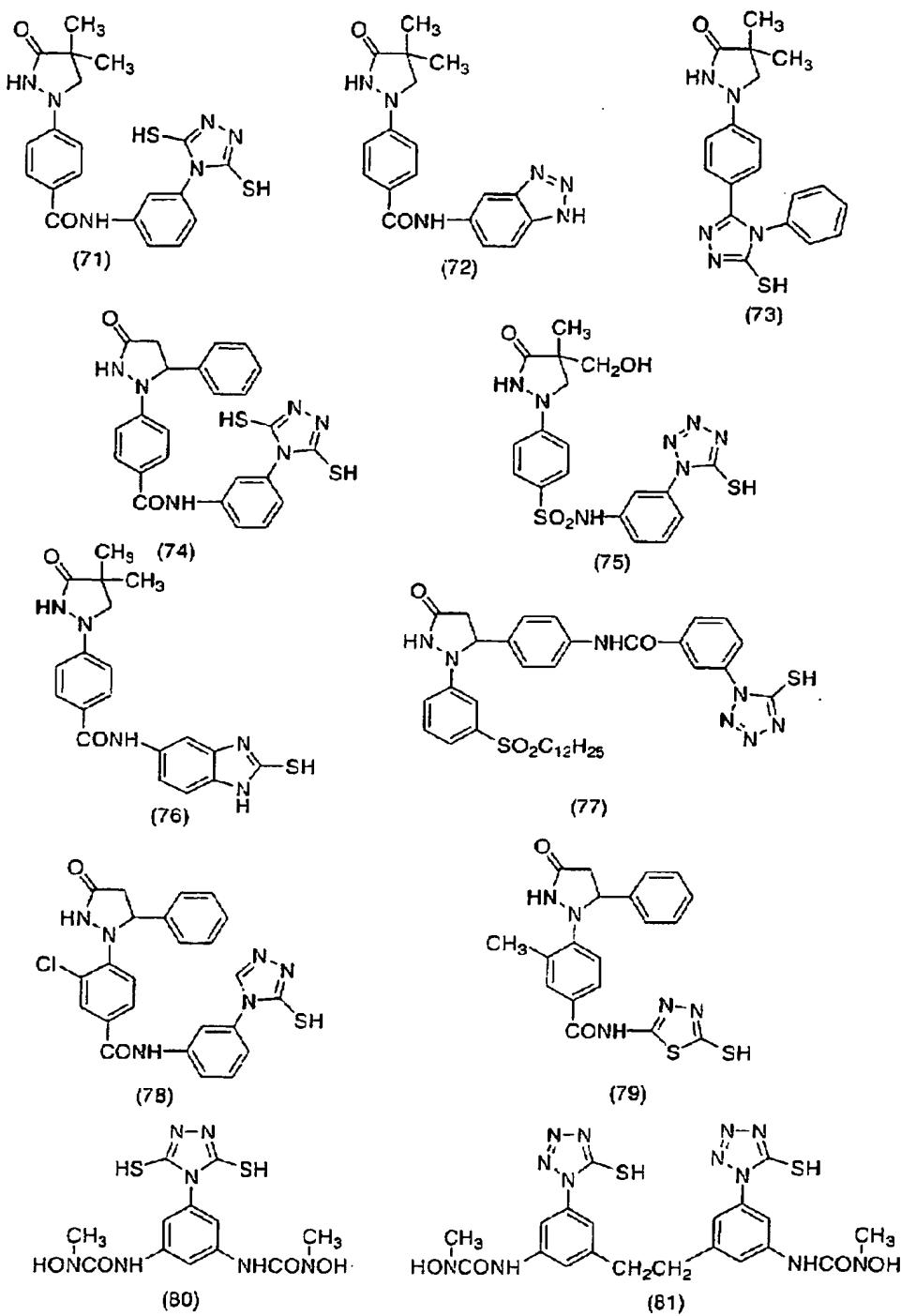
【0238】

【化 3 6】



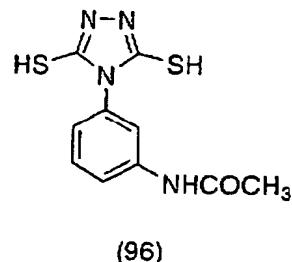
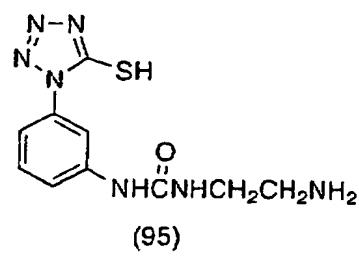
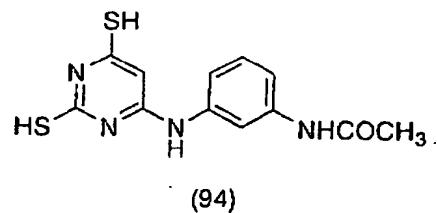
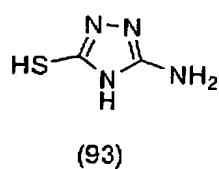
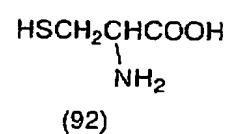
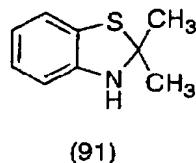
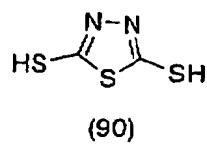
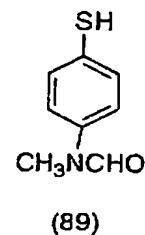
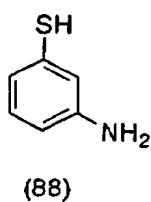
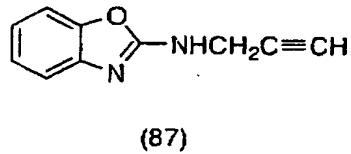
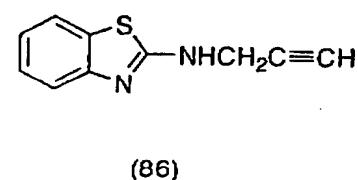
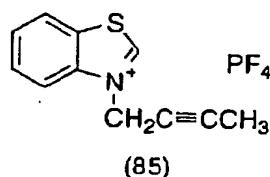
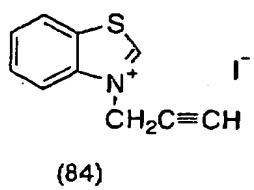
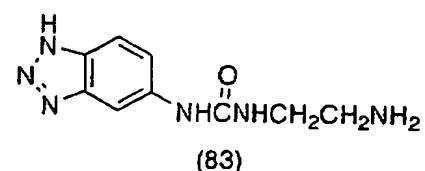
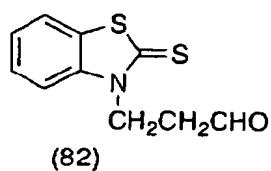
【0239】

【化37】



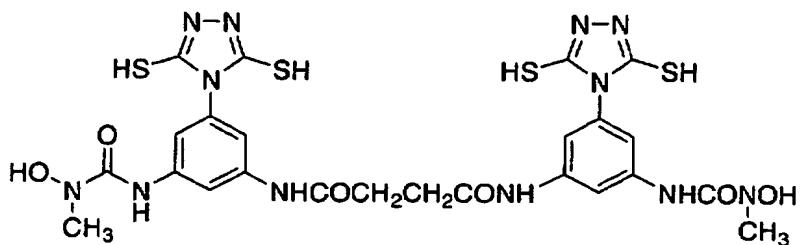
【0 2 4 0】

【化38】

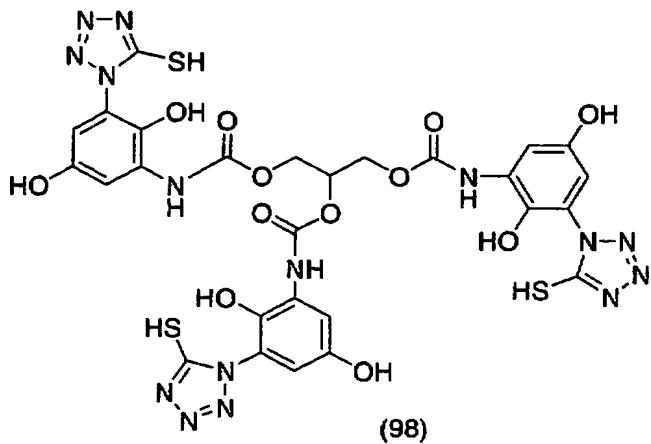


【0241】

【化39】



(97)



(98)

【0242】

本発明の化合物は公知の方法にならって容易に合成することが出来る。

本発明の式（I）の化合物は、一種類の化合物を単独で用いてもよいが、同時に2種以上の化合物を用いることも好ましい。2種類以上の化合物を用いる場合、それらは同一層に添加しても、別層に添加してもよく、またそれぞれ添加方法が異なっていてもよい。

【0243】

本発明の式（I）の化合物は、ハロゲン化銀乳剤層に添加されることが好ましく、乳剤調製時に添加することがより好ましい。乳剤調製時に添加する場合、その工程中のいかなる場合に添加することも可能であり、その例を挙げると、ハロゲン化銀の粒子形成工程、脱塩工程の開始前、脱塩工程、化学熟成の開始前、化学熟成の工程、完成乳剤調製前の工程などを挙げることができる。またこれらの工程中の複数回にわけて添加することもできる。また乳剤層に使用するのが好ま

しいが、乳剤層とともに隣接する保護層や中間層に添加しておき、塗布時に拡散させてもよい。

本発明の式（I）の化合物の好ましい添加量は、上述した添加法や添加する化合物種に大きく依存するが、一般には感光性ハロゲン化銀1モル当たり、 $1 \times 10^{-6} \sim 1$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-1}$ モルさらに好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$ モルである。

【0244】

本発明の式（I）の化合物は、水、メタノール、エタノールなどの水可溶性溶媒またはこれらの混合溶媒に溶解して添加することができる。この際、酸または塩基によってpHを適当に調整してもよく、また界面活性剤を共存させてもよい。さらに乳化分散物として高沸点有機溶媒に溶解させて添加することもできる。また、固体分散物として添加することもできる。

【0245】

13) ハロゲン化銀の併用

本発明に用いられる熱現像感光材料中の感光性ハロゲン化銀乳剤は、一種だけでもよいし、二種以上（例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの）併用してもよい。感度の異なる感光性ハロゲン化銀を複数種用いることで階調を調節することができる。これらに関する技術としては特開昭57-119341号、同53-106125号、同47-3929号、同48-55730号、同46-5187号、同50-73627号、同57-150841号などが挙げられる。感度差としてはそれぞれの乳剤で0.210gE以上の差を持たせることが好ましい。

【0246】

2. 非感光性有機銀塩

本発明に用いる非感光性有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された感光性ハロゲン化銀及び還元剤の存在下で、80℃或いはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩である。有機銀塩は還元できる銀イオンを供給し得る任意の有機物質であってよい。このような非感光性の有機銀塩については、特開平10-62899号の段落番号0048～0049、欧州特許公開第0803764A1号の第18

ページ第24行～第19ページ第37行、欧州特許公開第0962812A1号、特開平11-349591号、特開2000-7683号、同2000-72711号等に記載されている。有機酸の銀塩、特に(炭素数が10～30、好ましくは15～28の)長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩が好ましい。有機銀塩の好ましい例としては、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カプロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、これらの混合物などを含む。本発明においては、これら有機銀塩の中でも、ベヘン酸銀含有率30モル%以上90モル%以下の有機酸銀を用いることが好ましい。特にベヘン酸銀含有率は40モル%以上70モル%以下であることが好ましい。残りの有機銀塩としては、長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩、好ましくは炭素数10～30、特に15～28の長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩が好ましい。

【0247】

有機銀塩の形状としては特に制限はないが、短軸と長軸を有する針状結晶のものが好ましい。ハロゲン化銀写真感光材料分野で銀塩結晶粒子のサイズとその被覆力の間にある反比例の関係は良く知られている。この関係は本発明における熱現像感光材料においても成立し、熱現像感光材料の画像形成部である有機銀粒子が大きいと被覆力が低下し画像濃度が低くなることを意味する。従って、有機銀サイズを小さくすることが好ましい。本発明においては、短軸が0.01μm～0.15μm、長軸が0.10μm～5.0μmが好ましく、短軸が0.01μm～0.15μm、長軸が0.10μm～4.0μmがより好ましく、短軸が0.01μm～0.15μm、長軸が0.10μm～4.0μmがより好ましい。

【0248】

有機銀塩の粒子サイズ分布は单分散であることが好ましい。单分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の100分率が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。

【0249】

有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。单分散性を測定する別の方針として、有機銀塩の体積荷重

平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積荷重平均直径で割った値の100分率（変動係数）が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。測定方法としては市販のレーザー光散乱型粒子サイズ測定装置を用いることができる。

【0250】

有機銀塩は、水溶媒で粒子形成され、その後、乾燥した後、M E K等の溶媒への再分散をする事により調製される。乾燥は気流式フラッシュジェットドライヤーにおいて酸素分圧15v o 1%以下で行うことが好ましく、15v o 1%以下0.01v o 1%以上で行うことがより好ましく、10v o 1%以下0.01v o 1%以上で行うことがさらに好ましい。

【0251】

有機銀塩は所望の量で使用できるが、銀塗布量として0.1～5g/m²が好ましく、さらに好ましくは1～3g/m²である。

【0252】

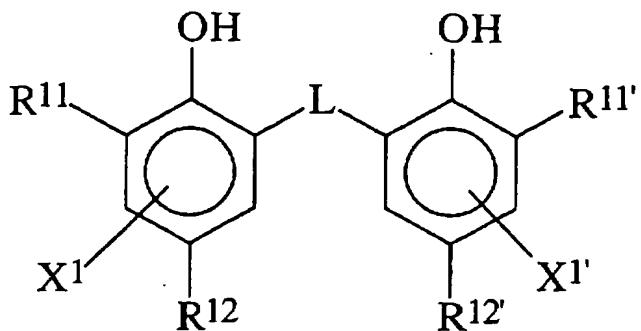
3. 還元剤

本発明の熱現像感光材料は、有機銀塩のための還元剤を含む。還元剤としては銀イオンを還元できる任意の物質、好ましくは有機物であり、フェニドン、ヒドロキノン、カテコールなどの従来の写真現像で用いられる還元剤も有効であるが本発明に用いられる好ましい還元剤は、次の一般式（R）で表されるヒンダードフェノール化合物が好ましく、これらについて詳細に説明する。

【0253】

一般式（R）

【化40】



【0254】

一般式 (R) においては、R¹¹およびR^{11'}は各々独立に炭素数1～20のアルキル基を表す。R¹²およびR^{12'}は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な置換基を表す。Lは-S-基または-CH₂R¹³-基を表す。R¹³は水素原子または炭素数1～20のアルキル基を表す。X¹およびX^{1'}は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。

【0255】

各置換基について詳細に説明する。

1) R¹¹およびR^{11'}

R¹¹およびR^{11'}は各々独立に置換または無置換の炭素数1～20のアルキル基であり、アルキル基の置換基は特に限定されることは無いが、好ましくは、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、アシル基、カルバモイル基、エステル基、ハロゲン原子等があげられる。

【0256】

2) R¹²およびR^{12'}、X¹およびX^{1'}

R¹²およびR^{12'}は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。

X¹およびX^{1'}は、各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。それぞれベンゼン環に置換可能な基としては、好ましくはアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルアミノ基があげられる。

【0257】

3) L

Lは-S-基または-CH₂R¹³-基を表す。R¹³は水素原子または炭素数1～20のアルキル基を表し、アルキル基は置換基を有していてもよい。

R¹³の無置換のアルキル基の具体例はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ウンデシル基、イソプロピル基、1-エチルペンチル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基などがあげられる。

【0258】

アルキル基の置換基の例はR¹¹の置換基と同様で、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホニアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基などがあげられる。

【0259】

4) 好ましい置換基

R¹¹およびR^{11'}として好ましくは炭素数3～15の2級または3級のアルキル基であり、具体的にはイソプロピル基、イソブチル基、t-ブチル基、t-アミル基、t-オクチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-メチルシクロプロピル基などがあげられる。R¹¹およびR^{11'}としてより好ましくは炭素数4～12の3級アルキル基で、その中でもt-ブチル基、t-アミル基、1-メチルシクロヘキシル基が更に好ましく、t-ブチル基が最も好ましい。

【0260】

R¹²およびR^{12'}として好ましくは炭素数1～20のアルキル基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、t-アミル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、メトキシメチル基、メトキシエチル基などがあげられる。より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、t-ブチル基である。

【0261】

X¹およびX^{1'}は、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基で、より

好ましくは水素原子である。

Lは好ましくは-CH₂R¹³-基である。

【0262】

R¹³として好ましくは水素原子または炭素数1～15のアルキル基であり、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基が好ましい。R¹³として特に好ましいのは水素原子、メチル基、プロピル基またはイソプロピル基である。

R¹³が水素原子である場合、R¹²およびR^{12'}は好ましくは炭素数2～5のアルキル基であり、エチル基、プロピル基がより好ましく、エチル基が最も好ましい。

【0263】

R¹³が炭素数1～8の1級または2級のアルキル基である場合、R¹²およびR^{12'}はメチル基が好ましい。R¹³の炭素数1～8の1級または2級のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基が更に好ましい。

【0264】

R¹¹、R^{11'}およびR¹²、R^{12'}とがいずれもメチル基である場合、R¹³は2級のアルキル基であることが好ましい。この場合、R¹³の2級アルキル基としてはイソプロピル基、イソブチル基、1-エチルペンチル基が好ましく、イソプロピル基がより好ましい。

【0265】

上記還元剤は、R¹¹、R^{11'}およびR¹²およびR^{12'}、およびR¹³の組合せにより、種々の熱現像性能が異なる。2種以上の還元剤を種々の混合比率で併用することによってこれらの熱現像性能を調整することができるので、目的によっては還元剤を2種類以上組み合わせて使用することが好ましい。

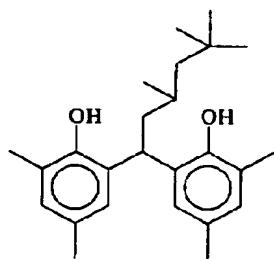
【0266】

以下に本発明の一般式（R）で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

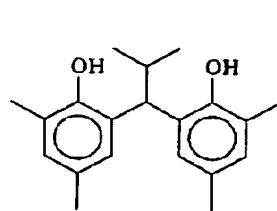
【0267】

【化41】

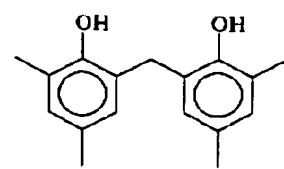
(R-1)



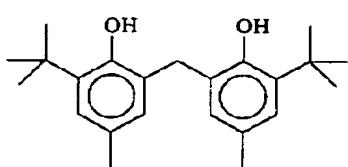
(R-2)



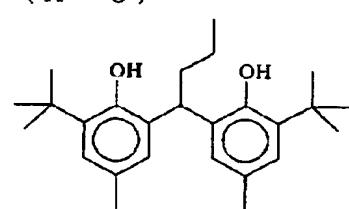
(R-3)



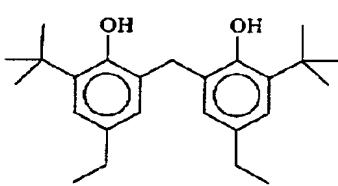
(R-4)



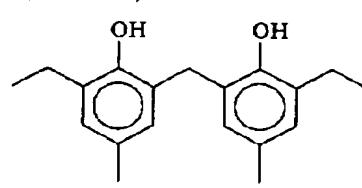
(R-5)



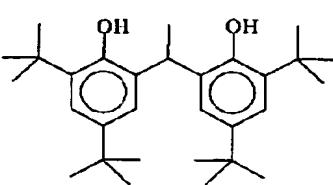
(R-6)



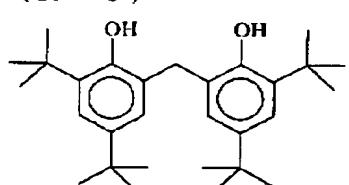
(R-7)



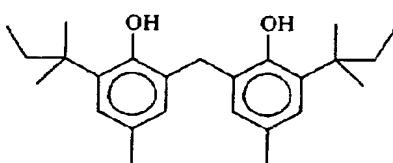
(R-8)



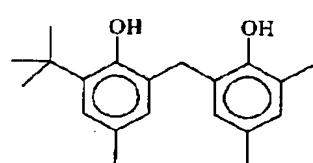
(R-9)



(R-10)



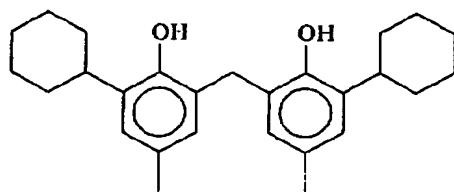
(R-11)



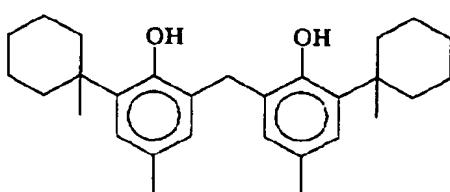
【0268】

【化42】

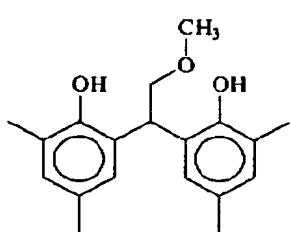
(R-12)



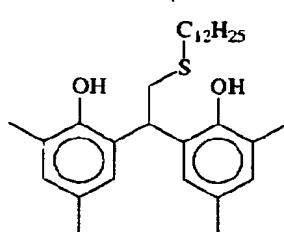
(R-13)



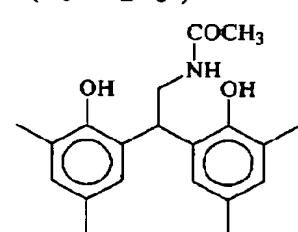
(R-14)



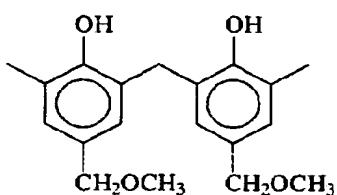
(R-15)



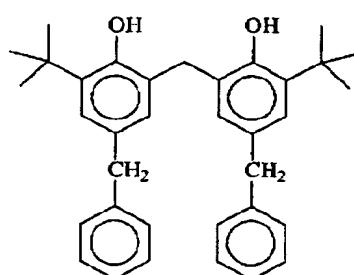
(R-16)



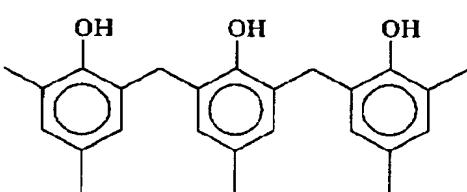
(R-17)



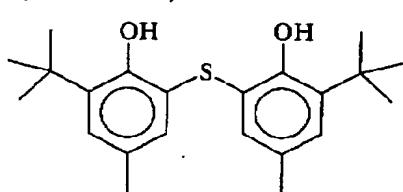
(R-18)



(R-19)



(R-20)



【0269】

本発明において還元剤の添加量は0.01～5.0g/m²であることが好ましく、0.1～3.0g/m²であることがより好ましく、画像形成層を有する面の銀1モルに対しては5～50%モル含まれることが好ましく、10～40モル%で含まれることがさらに好ましい。

【0270】

本発明の還元剤は、有機銀塩、および感光性ハロゲン化銀を含む画像形成層、およびその隣接層に添加することができるが、画像形成層に含有させることがより好ましい。本発明の還元剤は溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散物形態など、いかなる方法で塗布液に添加してもよい。

【0271】

4. 色調剤

本発明の熱現像感光材料は、色調剤を含有することが好ましい。本発明に用いのことのできる色調剤については、特開平10-62899号の段落番号0054～0055、欧州特許0803764A1号のp. 21, 23行～48行、特開2000-356317号や特願2000-187298号に記載されており、特に、フタラジノン類（フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩；例えば4-（1-ナフチル）フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5, 7-ジメトキシフタラジノンおよび2, 3-ジヒドロ-1, 4-フタラジンジオン）；フタラジノン類とフタル酸類（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸、フタル酸二アンモニウム、フタル酸ナトリウム、フタル酸カリウムおよびテトラクロロ無水フタル酸）の組み合わせ；フタラジン類（フタラジン、フタラジン誘導体もしくは金属塩；例えば4-（1-ナフチル）フタラジン、6-イソプロピルフタラジン、6-t-ブチルフタラジン、6-クロロフタラジン、5, 7-ジメトキシフタラジン、および2, 3-ジヒドロフタラジン）が好ましく、特に、ヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀との組み合わせにおいては、フタラジン類とフタル酸類の組み合わせが好ましい。

【0272】

色調剤の好ましい添加量としては、画像形成層の銀1モル当たり0.1モル%～50モル%であり、さらに好ましくは0.5～20モル%である。

【0273】

5. バインダー

本発明に用いられるバインダーは、天然または合成樹脂、例えば、ゼラチン、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルクロリド、ポリビニルアセテート、セルロースアセテート、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリ

スチレン、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネート、ポリビニルブチラール、ブチルエチルセルロース、メタクリレートコポリマー、無水マレイン酸エステルコポリマー、ポリスチレン及びブタジエンースチレンコポリマーなどから任意のもの使用することができる。特に、感光性層では、バインダーとしてポリビニルブチラールを含むことが好ましく、具体的にはバインダーとしてポリビニルブチラールを感光性層のバインダー全組成分に対して50質量%以上使用することである。当然ながら、コポリマー及びターポリマーも含まれる。ポリビニルブチラールの好ましい総量は感光性層のバインダー全組成分に対して50質量%以上100質量%以下であり、さらに好ましくは70質量%以上100質量%以下である。バインダーのT_gは40～90℃の範囲が好ましく、さらに好ましくは50～80℃である。ここでT_gとはガラス転移温度である。

【0274】

バインダー総量は、例えば、画像形成層の成分をその層中に保持するのに十分な量で使用される。すなわち、バインダーとして機能するのに効果的な範囲で使用される。効果的な範囲は、当業者が適切に決定することができる。少なくとも有機銀塩を保持する場合の目安として、バインダーと有機銀塩との割合は質量比で15：1～1：3、特に8：1～1：2の範囲が好ましい。

【0275】

6. かぶり防止剤

本発明の熱現像感光材料において、ハロゲン化銀乳剤または／及び有機銀塩は、カブリ防止剤、安定剤及び安定剤前駆体によって、付加的なかぶりの生成に対して更に保護され、在庫貯蔵中における感度の低下に対して安定化させることができる。単独または組合せて使用することができる適当なカブリ防止剤、安定剤及び安定剤前駆体は、米国特許第2, 131, 038号明細書及び同第2, 694, 716号明細書に記載のチアゾニウム塩、米国特許第2, 886, 487号明細書及び同第2, 444, 605号明細書に記載のアザインデン、特開平9-329865号及び米国特許第6, 083, 681号明細書に記載の化合物、米国特許第2, 728, 663号明細書に記載の水銀塩、米国特許第3, 287, 135号明細書に記載のウラゾール、米国特許第3, 235, 652号明細書に

記載のスルホカテコール、英国特許第623, 448号明細書に記載のオキシム、ニトロン、ニトロインダゾール、米国特許第2, 839, 405号明細書に記載の多価金属塩、米国特許第3, 220, 839号明細書に記載のチウロニウム塩、米国特許第2, 566, 263号明細書及び同第2, 597, 915号明細書に記載のパラジウム、白金及び金塩、米国特許第4, 108, 665号明細書及び同第4, 442, 202号明細書に記載のハロゲン置換有機化合物、米国特許第4, 128, 557号明細書、同第4, 137, 079号明細書、第4, 138, 365号明細書及び同第4, 459, 350号明細書に記載のトリアジンならびに米国特許第4, 411, 985号明細書に記載のリン化合物などがある。

【0276】

カブリ防止剤としては有機ハロゲン化物が好適であり、中でもポリハロメチル化合物、特にトリハロメチルスルホン化合物が好ましい。有機ハロゲン化物は例えば、特開昭50-119624号公報、同50-120328号公報、同51-121332号公報、同54-58022号公報、同56-70543号公報、同56-99335号公報、同59-90842号公報、同61-129642号公報、同62-129845号公報、特開平6-208191号公報、同7-5621号公報、同7-2781号公報、同8-15809号公報、同9-160167号公報、同9-244177号公報、同9-244178号公報、同9-258367号公報、同9-265150号公報、同9-319022号公報、同10-171063号公報、同11-212211号公報、同11-231460号公報、同11-242304号公報、米国特許第5, 340, 712号明細書、同第5, 369, 000号明細書、同第5, 464, 737号明細書に開示されているような化合物が挙げられ、具体的には、2-(トリブロモメチルスルホニル)キノリン、2-(トリブロモメチルスルホニル)ピリジン、トリブロモメチルスルホニルベンゼン、トリブロモメチルスルホニルナフタレンなどが挙げられる。

【0277】

本発明の熱現像感光材料において、感光性層にカブリ防止剤として水銀（II

) 塩を加えることが有利なことがある。この目的に好ましい水銀（II）塩は、酢酸水銀及び臭化水銀である。本発明に使用する水銀の添加量としては、塗布された銀1モル当たり好ましくは1ナノモル（nmol）～1ミリモル（mmol）、さらに好ましくは10ナノモル（nmol）～100マイクロモル（μmol）の範囲である。

【0278】

7. 安息香酸類

本発明の熱現像感光材料は、高感度化やカブリ防止を目的として安息香酸類を含有してもよい。安息香酸類はいかなる安息香酸誘導体をも用いることができるが、好ましい構造の例としては、米国特許第4,784,939号明細書、同第4,152,160号明細書、特開平9-281687号公報、同9-329864号公報、同9-329865号公報などに記載の化合物が挙げられる。本発明で用いる安息香酸類は感光材料のいかなる部位に添加しても良いが、添加層としては感光性層を有する面の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。安息香酸類の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行っても良く、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製時のいかなる工程でも良いが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。安息香酸類の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行っても良い。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加しても良い。安息香酸類の添加量としてはいかなる量でも良いが、銀1モル当たり1マイクロモル（μmol）以上2モル（mol）以下が好ましく、1ミリモル（mmol）以上0.5モル（mol）以下がさらに好ましい。

【0279】

8. その他のカブリ防止剤

本発明における熱現像感光材料はカブリ防止を目的としてアゾリウム塩を含有しても良い。アゾリウム塩としては、特開昭59-193447号記載の一般式（XI）で表される化合物、特公昭55-12581号記載の化合物、特開昭60-153039号記載の一般式（II）で表される化合物が挙げられる。アゾリウム塩は感光材料のいかなる部位に添加しても良いが、添加層としては感光性層を有する面の層に添加するこ

とが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。

【0280】

アゾリウム塩の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行っても良く、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製時のいかなる工程でも良いが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。アゾリウム塩の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行っても良い。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加しても良い。

【0281】

本発明においてアゾリウム塩の添加量としてはいかなる量でも良いが、銀1モル当たり 1×10^{-6} モル以上2モル以下が好ましく、 1×10^{-3} モル以上0.5モル以下がさらに好ましい。

【0282】

9. メルカプト、チオン、ジスルフィド化合物

本発明には現像を抑制あるいは促進させて現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、あるいは現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、チオン化合物、ジスルフィド化合物を含有することができる。好ましくはAr-SM、Ar-S-S-Arで表される化合物を含有させることが好ましい。式中、Arは1個以上の窒素、硫黄、酸素、セレンイウムまたはテルリウム原子を有する芳香族または縮合芳香環である。

【0283】

例えば、ベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、ベンズオキサゾール、ナフトオキサゾール、ベンゾセレナゾール、ベンゾテルラゾール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、トリアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、トリアジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、ピリジン、プリン、キノリン、またはキナゾリンが好ましく、ベンズイミダゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾテルラゾールがより好ましい。

【0284】

これらの芳香環は置換基を有してもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子（例えばBr、Cl）、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基、アルキル

基（好ましくは1～4個の炭素原子を有するもの）、アルコキシ基（好ましくは1～4個の炭素原子を有するもの）およびアリール基（置換基を有してもよい）が好ましい。

【0285】

これらの化合物の添加量は、画像形成層のハロゲン化銀1モル当たり0.001～1モルの範囲が好ましく、0.003～0.1モルがより好ましい。

【0286】

10. その他の添加剤

1) 可塑剤、潤滑剤

【0287】

本発明の熱現像感光材料に用いることのできる可塑剤および潤滑剤については特開平11-65021号段落番号0117に記載されている。滑り剤については特開平11-84573号段落番号0061～0064や特願平11-106881号段落番号0049～0062記載されている。

【0288】

2) 現像促進剤

本発明の熱現像感光材料では、現像促進剤として特開2000-267222号や特開2000-330234号等に記載の一般式（A）で表されるスルホンアミドフェノール系の化合物、特開2001-92075号記載の一般式（II）で表されるヒンダードフェノール系の化合物、特開平10-62895号や特開平11-15116号等に記載の一般式（I）、特願2001-074278号に記載の一般式（1）で表されるヒドラジン系の化合物、特願2000-76240号に記載されている一般式（2）で表されるフェノール系またはナフトール系の化合物が好ましく用いられる。これらの現像促進剤は還元剤に対して0.1～20モル%の範囲で使用され、好ましくは0.5～10モル%の範囲で、より好ましくは1～5モル%の範囲である。感材への導入方法は還元剤同様の方法があげられるが、特に固体分散物または乳化分散物として添加することが好ましい。乳化分散物として添加する場合、常温で固体である高沸点溶剤と低沸点の補助溶剤を使用して分散した乳化分散物として添加するか、もしくは高沸点溶剤を使用しない所謂オイルレス乳化分散物として添加することが好ましい。

【0289】

本発明においては上記現像促進剤の中でも、特願2001-074278号に記載の一般式（1）で表されるヒドラジン系の化合物および特願2000-76240号に記載されている一般式（2）で表されるフェノール系またはナフトール系の化合物が特に好ましい。

【0290】**3) 水素結合性化合物**

本発明では、還元剤の芳香族性の水酸基（-OH）と水素結合を形成することができる基を有する非還元性の化合物を併用することができる。

【0291】

水素結合を形成しうる基としては、ホスホリル基、スルホキシド基、スルホニル基、カルボニル基、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレイド基、3級アミノ基、含窒素芳香族基などが挙げられる。その中でも好ましいのはホスホリル基、スルホキシド基、アミド基（但し、>N-H基を持たず、>N-Ra（RaはH以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレタン基（但し、>N-H基を持たず、>N-Ra（RaはH以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレイド基（但し、>N-H基を持たず、>N-Ra（RaはH以外の置換基）のようにブロックされている。）を有する化合物である。

水素結合性化合物の具体例は特願2000-192191号、同2000-194811号に記載のもののが挙げられる。

【0292】**4) 染料、顔料**

本発明の画像形成層には色調改良、レーザー露光時の干渉縞発生防止、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料を用いることができる。

【0293】

画像形成層の露光波長での光吸収が0.1以上0.6以下であることが好ましく、0.2以上0.5以下であることがさらに好ましい。吸収が大きいとDmiが上昇し画像が判別しにくくなり、吸収が少ないと鮮銳性が損なわれることがある。本発明における感光性ハロゲン化銀層に吸収をつけるにはいかなる方法で

も良いが染料を用いることが好ましい。染料としては先述の吸収条件を満たすものであればいかなるものでもよく、例えばピラゾロアゾール染料、アントラキノン染料、アゾ染料、アゾメチレン染料、オキソノール染料、カルボシアニン染料、スチリル染料、トリフェニルメタン染料、インドアニリン染料、インドフェノール染料、スクアリリウム染料などが挙げられる。

【0294】

本発明に用いられる好ましい染料としてはアントラキノン染料（例えば特開平5-341441号公報記載の化合物1～9、特開平5-165147号公報記載の化合物3-6～18及び8-23～38など）、アゾメチレン染料（特開平5-341441号公報記載の化合物17～47など）、インドアニリン染料（例えば特開平5-289227号公報記載の化合物11～19、特開平5-341441号公報記載の化合物47、特開平5-165147号公報記載の化合物2-10～11など）、アゾ染料（特開平5-341441号公報記載の化合物10～16）及びスクアリリウム染料（特開平10-104779号公報記載の化合物1～20、米国特許5,380,635号明細書記載の化合物1a～3d）である。これらの染料の添加法としては、溶液、乳化物、団体微粒子分散物、高分子媒染剤に媒染された状態などいかなる方法でも良い。これらの化合物の使用量は目的の吸収量によって決められるが、一般的に1m²当たり1μg以上1g以下の範囲で用いることが好ましい。

【0295】

また、米国特許第3,253,921号明細書、同第2,274,782号明細書、同第2,527,583号明細書及び同第2,956,879号明細書に記載されているような光吸収物質をフィルター染料として表面保護層に含ませることができる。また、例えば米国特許第3,282,699号明細書に記載のように染料を媒染することができる。フィルター染料の使用量としては露光波長での吸光度として0.1～3が好ましく、0.2～1.5が特に好ましい。

【0296】

本発明の熱現像感光材料では、感光性ハロゲン化銀粒子含有層以外の部分いずれかが露光波長での吸収で0.1以上3.0以下であることが好ましく、0.3

以上2.0以下であることがハレーション防止の点においてさらに好ましい。該露光波長での吸収を有する部分としては感光性ハロゲン化銀粒子含有層の支持体を挟んで反対の面の層（バック層、バック面下塗りもしくは下引き層、バック層の保護層）あるいは感光性ハロゲン化銀粒子含有層と支持体の間（下塗りもしくは下引き層）が好ましい。

【0297】

なお、本発明では、感光性ハロゲン化銀粒子含有層以外の部分に吸収を持たせる場合には、いかなる方法でもよいが、可視領域での吸収極大が0.3以下となることが好ましい。用いる染料としては、感光性ハロゲン化銀層に吸収を持たせる染料と同様のものを使用できて該感光性ハロゲン化銀層に用いた染料とは同一でも異なってもよい。

【0298】

5) 超硬調化剤

印刷製版用途に適した超硬調画像形成のためには、画像形成層に超硬調化剤を添加することが好ましい。超硬調化剤やその添加方法及び添加量については、特開平11-65021号公報段落番号0118、特開平11-223898号公報段落番号0136～0193、特願平11-87297号明細書の式（H）、式（1）～（3）、式（A）、（B）の化合物、特願平11-91652号明細書記載の一般式（III）～（V）の化合物（具体的化合物：化21～化24）、硬調化促進剤については特開平11-65021号公報段落番号0102、特開平11-223898号公報段落番号0194～0195に記載されている。

【0299】

蟻酸や蟻酸塩を強いかぶらせ物質として用いるには、感光性ハロゲン化銀を含有する画像形成層を有する側に銀1モル当たり5ミリモル以下、さらには1ミリモル以下で含有させることが好ましい。

【0300】

本発明の熱現像感光材料で超硬調化剤を用いる場合には五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩を併用して用いることが好ましい。五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、メタリン酸（塩）、ピロリン酸（塩）、オ

ルトリン酸（塩）、三リン酸（塩）、四リン酸（塩）、ヘキサメタリン酸（塩）などを挙げることができる。特に好ましく用いられる五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、オルトリン酸（塩）、ヘキサメタリン酸（塩）を挙げができる。具体的な塩としてはオルトリン酸ナトリウム、オルトリン酸二水素ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸アンモニウムなどが挙げられる。

【0301】

五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩の使用量（感光材料1m²あたりの塗布量）は感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、0.1～500mg/m²が好ましく、0.5～100mg/m²がより好ましい。

【0302】

6) マット剤

本発明において、搬送性改良のためにマット剤を表面保護層、およびバック層に添加することが好ましい。

【0303】

画像形成層面のマット度は、画像部に小さな白抜けが生じ、光漏れが発生するいわゆる星屑故障が生じなければいかようでも良いが、ベック平滑度が200秒以上1000秒以下が好ましく、特に300秒以上800秒以下が好ましい。ベック平滑度は、日本工業規格（JIS）P8119「紙および板紙のベック試験器による平滑度試験方法」およびTAPPI標準法T479により容易に求めることができる。

【0304】

本発明においてバック層のマット度としてはベック平滑度が250秒以下10秒以上が好ましく、180秒以下50秒以上がさらに好ましい。

本発明において、マット剤は感光材料の最外表面層もしくは最外表面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。

【0305】

本発明に用いることのできるマット剤は、塗布溶媒に不溶性の有機または無機

の微粒子である。例えば米国特許第1, 939, 213号明細書、同2, 701, 245号明細書、同2, 322, 037号明細書、同3, 262, 782号明細書、同3, 539, 344号明細書、同3, 767, 448号明細書等の各明細書に記載の有機マット剤、同1, 260, 772号明細書、同2, 192, 241号明細書、同3, 257, 206号明細書、同3, 370, 951号明細書、同3, 523, 022号明細書、同3, 769, 020号明細書等の各明細書に記載の無機マット剤など当業界で良く知られたものを用いることができる。例えば具体的にはマット剤として用いることのできる有機化合物の例としては、水分散性ビニル重合体の例としてポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル- α -メチルスチレン共重合体、ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、ポリビニルアセテート、ポリエチレンカーボネート、ポリテトラフルオロエチレンなど、セルロース誘導体の例としてはメチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネートなど、澱粉誘導体の例としてカルボキシ澱粉、カルボキシニトロフェニル澱粉、尿素-ホルムアルデヒド-澱粉反応物など、公知の硬化剤で硬化したゼラチン及びコアセルバート硬化して微少カプセル中空粒体とした硬化ゼラチンなど好ましく用いることができる。無機化合物の例としては二酸化珪素、二酸化チタン、二酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、公知の方法で減感した塩化銀、同じく臭化銀（ガラス、珪藻土などを好ましく用いることができる。上記のマット剤は必要に応じて異なる種類の物質を混合して用いることができる。マット剤の大きさ、形状に特に限定はなく、任意の粒径のものを用いることができる。本発明の実施に際しては0. 1 μ m～30 μ mとの粒径のものを用いるのが好ましい。また、マット剤の粒径分布は狭くても広くても良い。一方、マット剤は感光材料のヘイズ、表面光沢に大きく影響することから、マット剤作製時あるいは複数のマット剤の混合により、粒径、形状及び粒径分布を必要に応じた状態にすることが好ましい。

【0306】

7) 硬膜剤

本発明の感光性層、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いても良い。硬

膜剤の例としてはT.H.James著"THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS FOURTH EDITION" (Macmillan Publishing Co., Inc.刊、1977年刊) 77頁から87頁に記載の各方法があり、クロムみょうばん、2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ- α -トリアジンナトリウム塩、N,N-エチレンビス(ビニルスルフォンアセトアミド)、N,N-プロピレンビス(ビニルスルфонアセトアミド)の他、同書78頁など記載の多価金属イオン、米国特許4,281,060号、特開平6-208193号などのポリイソシアネート類、米国特許4,791,042号などのエポキシ化合物類、特開昭62-89048号などのビニルスルホン系化合物類が好ましく用いられる。

【0307】

硬膜剤は溶液として添加され、この溶液の塗布液中への添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。

【0308】

具体的な混合方法としては添加流量とコーチャーへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN.Harnby、M.F.Edwards、A.W.Nienow著、高橋幸司訳"液体混合技術"（日刊工業新聞社刊、1989年）の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0309】

8) 界面活性剤

本発明の熱現像感光材料には、塗布性、帶電改良などを目的として界面活性剤を用いてもよい。界面活性剤の例としては、ノニオン系、アニオン系、カチオン系、フッ素系などいかなるものも適宜用いられる。具体的には、特開昭62-170950号公報、米国特許第5,380,644号明細書などに記載のフッ素系高分子界面活性剤、特開昭60-244945号公報、特開昭63-188135号公報などに記載のフッ素系界面活性剤、米国特許第3,885,965号明細書などに記載のポリシロキ酸系界面活性剤、特開平6-301140号公報

などに記載のポリアルキレンオキサイドやアニオン系界面活性剤などが挙げられる。

【0310】

本発明ではフッ素系界面活性剤を使用することが特に好ましい。フッ素系界面活性剤の好ましい具体例は特開平10-197985号、特開2000-19680号、特開2000-214554号等に記載されている化合物が挙げられる。また、特開平9-281636号記載の高分子フッ素系界面活性剤も好ましく用いられる。本発明においては、特願2000-206560号記載のフッ素系界面活性剤の使用が特に好ましい。

【0311】

9) 塗布溶剤

溶剤の例としては新版溶剤ポケットブック（オーム社、1994年刊）などに挙げられるが、本発明はこれに限定されるものではない。また、本発明で使用する溶剤の沸点としては40℃以上180℃以下のものが好ましい。溶剤の例として具体的には、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、1,1,1-トリクロロエタン、テトラヒドロフラン、トリエチルアミン、チオフェン、トリフルオロエタノール、パーカルオロベンタン、キシレン、n-ブタノール、フェノール、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、炭酸ジエチル、クロロベンゼン、ジブチルエーテル、アニソール、エチレングリコールジエチルエーテル、N,N-ジメチルホルムアミド、モルホリン、プロパンスルホン酸、パーカルオロトリブチルアミン、水などが挙げられる。中でも、メチルエチルケトンが適度な沸点を有し、塗布膜の均一な面状を得てかつ乾燥の負荷が軽く溶剤の残留量が少なくできるため好ましく用いられる。

【0312】

塗布に用いた溶剤は塗布乾燥後、膜中に残存する量は出来るだけ少なくすることが好ましい。残留溶剤は、一般には現像感光材料を露光あるいは熱現像時に環境に初揮発して不快にさせまた健康上にも好ましくない。

【0313】

特に、本発明の熱現像感光材料では、実施例で示したように、本発明の素材の

効果は残留溶剤と関連している。残留溶剤量が一定量以下の少ない領域で始めて高感度と高安定性が得られることは予想外の現象であった。残留溶剤量が多いと熱現像感光材料の塗布製造直後は、高感度が得られるが保存中に感度が低下してしまって、本発明の効果を発現するためには、残留溶剤量を少なくすることは重要である。本発明では、残留溶剤量は、MEKの量で好ましくは0.1mg/m²～150mg/m²、より好ましくは0.1mg/m²～80mg/m²、さらに好ましくは0.1mg/m²～40mg/m²である。

【0314】

10) 帯電防止剤

また、本発明では、公知の種々の金属酸化物あるいは導電性ポリマーなどを含む帯電防止層を有しても良い。帯電防止層は前述の下塗り層、バック層表面保護層などと兼ねても良く、また別途設けてもよい。帯電防止層については、特開平11-65021号段落番号0135、特開昭56-143430号、同56-143431号、同58-62646号、同56-120519号、特開平11-84573号の段落番号0040～0051、米国特許第5,575,957号、特開平11-223898号の段落番号0078～0084に記載の技術を適用することができる。

【0315】

11) その他の添加剤

熱現像感光材料には、さらに、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤あるいは被覆助剤を添加してもよい。特開平11-65021号段落番号0133の記載の溶剤を添加しても良い。各種の添加剤は、感光性層あるいは非感光性層のいずれかに添加する。それらについてWO98/36322号、EP803764A1号、特開平10-186567号、同10-18568号等を参考にすることができる。

【0316】

11. 層構成

本発明の熱現像感光材料は、画像形成層に加えて非感光性層を有することができる。非感光性層は、その配置から (a) 画像形成層の上 (支持体よりも遠い側) に設けられる表面保護層、(b) 複数の画像形成層の間や画像形成層と保護層の間に設けられる中間層、(c) 画像形成層と支持体との間に設けられる下塗り

層、 (d) 画像形成層の反対側に設けられるバック層に分類できる。

【0317】

また、光学フィルターとして作用する層を設けることができるが、 (a) または (b) の層として設けられる。アンチハレーション層は、 (c) または (d) の層として感光材料に設けられる。

【0318】

1) 表面保護層

本発明における熱現像感光材料は画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。表面保護層は単層でもよいし、複数層であってもよい。

【0319】

表面保護層のバインダーとしては、いかなるポリマーを使用してもよい。このバインダーの例としては、ポリエステル、ゼラチン、ポリビニルアルコール、セルロース誘導体などがあるが、セルロース誘導体が好ましい。セルロース誘導体の例を以下に挙げるがこれらに限られるわけではない。セルロース誘導体としては、例えば、酢酸セルロース、セルロースアセートブチレート、セルロースプロピオネート、ヒドロキシプロピルセルコース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどやこれらの混合物がある。表面保護層の厚さとしては0.1～10 μm が好ましく、1～5 μm が特に好ましい。

【0320】

表面保護層には、いかなる付着防止材料を使用してもよい。付着防止材料の例としては、ワックス、流動パラフィン、シリカ粒子、スチレン含有エラストマーブロックコポリマー（例えば、スチレン-ブタジエン-スチレン、スチレン-イソブレン-スチレン）、酢酸セルロース、セルロースアセートブチレート、セルロースプロピオネートやこれらの混合物などがある。

【0321】

2) アンチハレーション層

アンチハレーション層を感光性層に対して露光光源から遠い側に設けることが

できる。アンチハレーション層については特開平11-65021号段落番号0123～0124、特開平11-223898号、同9-230531号、同10-36695号、同10-104779号、同11-231457号、同11-352625号、同11-352626号等に記載されている。

【0322】

アンチハレーション層には、露光波長に吸収を有するアンチハレーション染料を含有する。本発明の熱現像感光材料は露光波長が赤外域にあり赤外線吸収染料を用いればよいが、その場合でも可視域に副吸収を有しない染料が好ましい。

【0323】

可視域に副吸収を有する染料を用いてハレーション防止を行う場合には、画像形成後には染料の色が実質的に残らないようにすることが好ましく、熱現像の熱により消色する手段を用いることが好ましく、特に非感光性層に熱消色染料と塩基プレカーサーとを添加してアンチハレーション層として機能させることが好ましい。これらの技術については特開平11-231457号等に記載されている。

【0324】

消色染料の添加量は、染料の用途により決定する。一般には、目的とする波長で測定したときの光学濃度（吸光度）が0.1を越える量で使用する。光学濃度は、0.2～2であることが好ましい。このような光学濃度を得るための染料の使用量は、一般に0.001～1g/m²程度である。

【0325】

なお、このように染料を消色すると、熱現像後の光学濃度を0.1以下に低下させることができる。二種類以上の消色染料を、熱消色型記録材料や熱現像感光材料において併用してもよい。同様に、二種類以上の塩基プレカーサーを併用してもよい。

【0326】

このような消色染料と塩基プレカーサーを用いる熱消色においては、特開平11-352626号に記載のような塩基プレカーサーと混合すると融点を3℃以上降下させる物質（例えば、ジフェニルスルホン、4-クロロフェニル（フェニル）スルホン）を併用することが熱消色性等の点で好ましい。

【0327】

3) バック層

本発明に適用することのできるバック層については特開平11-65021号段落番号0128~0130に記載されている。

【0328】

バック層のバインダーとしては、透明または半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば：ゼラチン、アラビアゴム、ポリ（ビニルアルコール）、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ（ビニルピロリドン）、カゼイン、デンプン、ポリ（アクリル酸）、ポリ（メチルメタクリル酸）、ポリ（塩化ビニル）、ポリ（メタクリル酸）、コポリ（スチレン-無水マレイン酸）、コポリ（スチレン-アクリロニトリル）、コポリ（スチレン-ブタジエン）、ポリ（ビニルアセタール）類（例えば、ポリ（ビニルホルマール）及びポリ（ビニルブチラール））、ポリ（エステル）類、ポリ（ウレタン）類、フェノキシ樹脂、ポリ（塩化ビニリデン）、ポリ（エポキシド）類、ポリ（カーボネート）類、ポリ（ビニルアセテート）、セルロースエステル類、ポリ（アミド）類がある。バインダーは水または有機溶媒またはエマルジョンから被覆形成してもよい。

【0329】

本発明においては、銀色調、画像の経時変化を改良する目的で300~450nmに吸収極大を有する着色剤を添加することができる。このような着色剤は、特開昭62-210458号、同63-104046号、同63-103235号、同63-208846号、同63-306436号、同63-314535号、特開平01-61745号、特願平11-276751号などに記載されている。このような着色剤は、通常、0.1mg/m²~1g/m²の範囲で添加され、添加する層としては感光性層の反対側に設けられるバック層が好ましい。

【0330】

12. 支持体

支持体としては、ポリエステルフィルム、下塗りポリエステルフィルム、ポリ（エチレンテレフタレート）フィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、硝酸セルロースフィルム、セルロースエステルフィルム、ポリ（ビニルアセタール）

フィルム、ポリカーボネートフィルム及び関連するまたは樹脂状の材料、ならびにガラス、紙、金属などが挙げられる。また、可撓性基材、特に、部分的にアセチル化された、もしくはバライタ及び／または α -オレフィンポリマー、特にポリエチレン、ポリプロピレン（エチレン-ブテンコポリマーなどの炭素数2～10の α -オレフィン・ポリマーによりコートされた紙支持体も用いることができる。支持体は透明であっても不透明であってもよいが、透明であることが好ましい。

【0331】

13. 塗布方式

本発明における熱現像感光材料はいかなる方法で塗布されても良い。具体的には、エクストルージョンコーティング、スライドコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、ナイフコーティング、フローコーティング、または米国特許第2,681,294号に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作が用いられ、Stephen F. Kistler, Peter M. Schweizer著”LIQUID FILM COATING” (CHAPMAN & HALL社刊、1997年) 399頁から536頁記載のエクストルージョンコーティング、またはスライドコーティング好ましく用いられ、特に好ましくはエクストルージョンコーティングが用いられる。

【0332】

14. 包装材料

本発明の熱現像感光材料は、使用される前の保存時に写真性能の変質を防ぐため、あるいはロール状態の製品形態の場合にはカールしたり巻き癖が付くのを防ぐために、酸素透過率および／または水分透過率の低い包装材料で密閉包装するのが好ましい。酸素透過率は、25℃で $50\text{ ml/atm}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $10\text{ ml/atm}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以下であり、さらに好ましくは $1.0\text{ ml/atm}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以下である。水分透過率は、 $10\text{ g/atm}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $5\text{ g/atm}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以下であり、さらに好ましくは $1\text{ g/atm}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以下である。酸素透過率および／または水分透過率の低い包装材料の具

体例としては、例えば特開平8-254793号、特開2000-206653号に記載されているものを利用することができる。

【0333】

15. その他の利用できる技術

本発明の熱現像感光材料に用いることのできる技術としては、EP803764A1号、EP883022A1号、W098/36322号、特開昭56-62648号、同58-62644号、特開平9-43766、同9-281637、同9-297367号、同9-304869号、同9-311405号、同9-329865号、同10-10669号、同10-62899号、同10-69023号、同10-186568号、同10-90823号、同10-171063号、同10-186565号、同10-186567号、同10-186569号～同10-186572号、同10-197974号、同10-197982号、同10-197983号、同10-197985号～同10-197987号、同10-207001号、同10-207004号、同10-221807号、同10-282601号、同10-288823号、同10-288824号、同10-307365号、同10-312038号、同10-339934号、同11-7100号、同11-15105号、同11-24200号、同11-24201号、同11-30832号、同11-84574号、同11-65021号、同11-109547号、同11-125880号、同11-129629号、同11-133536号～同11-133539号、同11-133542号、同11-133543号、同11-223898号、同11-352627号、同11-305377号、同11-305378号、同11-305384号、同11-305380号、同11-316435号、同11-327076号、同11-338096号、同11-338098号、同11-338099号、同11-343420号、特願2000-187298号、同2000-10229号、同2000-47345号、同2000-206642号、同2000-98530号、同2000-98531号、同2000-112059号、同2000-112060号、同2000-112104号、同2000-112064号、同2000-171936号も挙げられる。

【0334】

16. 画像形成方法

1) 露光

本発明の感光材料はいかなる方法で露光されても良いが、露光光源としてレーザー光が好ましい。本発明のようにヨウ化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤は、従来はその感度が低くて問題であった。しかし、レーザー光のような高照度で書き込むことで低感度の問題も解消され、しかもより少ないエネルギーで画像記録できることがわかった。このような強い光で短時間に書き込むことによって目標

の感度を達成することができる。

【0335】

特に最高濃度 (D_{max}) を出すような露光量を与える場合、感光材料表面の好ましい光量は 0.1 W/mm²～100 W/mm²である。より好ましくは 0.5 W/mm²～50 W/mm²であり、最も好ましくは 1 W/mm²～50 W/mm²である。

【0336】

レーザー光源としては、ガスレーザー (Ar⁺, He-Ne, He-Cd) 、YAG レーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどを用いることができる。また、半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いることもできる。好ましく用いられるレーザーは、熱現像感光材料の分光増感色素などの光吸收ピーク波長に対応して決まるが、赤外発光の He-Ne レーザー、赤外半導体レーザー好ましく用いられる。中でも、赤外半導体レーザーは、安価で安定した発光が得られることから特にコンパクトで操作性が良く、手軽に設置場所を選ばないレーザー画像出力システムの設計に適している。

【0337】

レーザー光は、高周波重畠などの方法によって縦マルチに発振していることも好ましく用いられる。

【0338】

2) 热現像

本発明の熱現像感光材料はいかなる方法で現像されても良いが、通常イメージサイズに露光した熱現像感光材料を昇温して現像される。好ましい現像温度としては 80～250℃ であり、さらに好ましくは 100～140℃ である。現像時間としては 1～180 秒が好ましく、10～90 秒がさらに好ましい。

【0339】

熱現像の方式としてはプレートヒーター方式が好ましい。プレートヒーター方式による熱現像方式とは特開平11-133572号に記載の方法が好ましく、潜像を形成した熱現像感光材料を熱現像部にて加熱手段に接触させることにより可視像を得る熱現像装置であって、前記加熱手段がプレートヒータからなり、かつ前記プ

レートヒータの一方の面に沿って複数個の押えローラが対向配設され、前記押えローラと前記プレートヒータとの間に前記熱現像感光材料を通過させて熱現像を行うことを特徴とする熱現像装置である。プレートヒータを2～6段に分けて先端部については1～10℃程度温度を下げることが好ましい。

【0340】

このような方法は特開昭54-30032号にも記載されており、熱現像感光材料に含有している水分や有機溶媒を系外に除外させることができ、また、急激に熱現像感光材料が加熱されることでの熱現像感光材料の支持体形状の変化を押さえることもできる。

【0341】

また、別の加熱方法として、米国特許第4,460,681号明細書及び同第4,374,921号明細書に示されるような裏面抵抗性加熱層を設け、通電することによって発熱させ、加熱することもできる。

【0342】

3) システム

露光部および熱現像部を備えた医療用レーザーイメージヤーとして富士メディカルドライイメージヤーFM-DPLおよびDRYPIX7000を挙げることができる。該システムは、Fuji Medical Review No.8, page39～55に記載されており、それらの技術を利用することができる。また、DICOM規格に適合したネットワークシステムとして富士フィルムメディカル（株）が提案した「AD Network」の中のレーザーイメージヤー用の熱現像感光材料としても適用することができる。

【0343】

17. 本発明の用途

本発明の熱現像感光材料は、銀画像による黑白画像を形成し、医療診断用の熱現像感光材料、工業写真用熱現像感光材料、印刷用熱現像感光材料、COM用の熱現像感光材料として使用されることが好ましい。

【0344】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0345】

実施例1.

1. PET支持体の作成、および下塗り

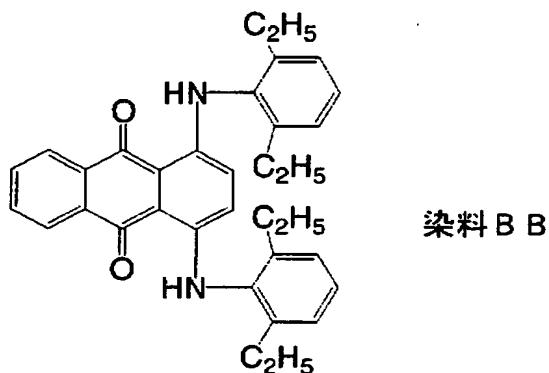
1-1. 製膜

【0346】

テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い固有粘度IV = 0.66 (フェノール/テトラクロルエタン=6/4 (質量比) 中25°Cで測定)のPETを得た。これをペレット化した後130°Cで4時間乾燥し、300°Cで溶融し下記構造の染料BBを0.04質量%含有させた。その後T型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が175μmになるような厚みの未延伸フィルムを作成した。

【0347】

【化43】



【0348】

これを、周速の異なるロールを用い3.3倍に縦延伸、ついでテンターで4.5倍に横延伸を実施した。この時の温度はそれぞれ、110°C、130°Cであった。この後、240°Cで20秒間熱固定後これと同じ温度で横方向に4%緩和した。この後テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、4kg/cm²で巻き取り、厚み175μmのロールを得た。

【0349】

1-2. 表面コロナ放電処理

ピラー社製ソリッドステートコロナ放電処理機 6 KVA モデルを用い、支持体の両面を室温下において 20 m/分で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には $0.375 \text{ kV} \cdot \text{A} \cdot \text{分} / \text{m}^2$ の処理がなされていることがわかった。この時の処理周波数は 9.6 kHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは 1.6 mm であった。

【0350】

2. バック層塗布液の調製と塗布

830 g の MEK を攪拌しながら、セルロースアセテートブチレート (Eastman Chemical 社、CAB 381-20) 84.2 g 及びポリエステル樹脂 (Bostic 社、Viteline 2200B) 4.5 g を添加し溶解した。この溶解した液に、染料-1 を 0.30 g 添加し、さらにメタノール 43.2 g に溶解したフッ素系活性剤 (旭硝子社、サーフロン KH 40) 4.5 g とフッ素系活性剤 (大日本インク社、メガファック F120K) 2.3 g を添加して、溶解するまで十分に攪拌を行った。最後に、メチルエチルケトンに 1 質量% の濃度でディゾルバー型ホモジナイザーにて分散したシリカ (W.R. Grace 社、シロイド 64X6000) 75 g を添加、攪拌し、バック面の塗布液を調製した。

【0351】

このように調製したバック面保護層塗布液を、支持体上に、乾燥膜厚が 3.5 μm になるように押し出しコーティングにて塗布乾燥を行った。乾燥温度 100°C、露天温度 10°C の乾燥風を用いて 5 分間かけて乾燥した。

【0352】

3. 画像形成層、中間層、および表面保護層

3-1. 塗布用材料の準備

1) ハロゲン化銀乳剤-1 の調製

【0353】

脱イオン水 1500 ml に、フタル化ゼラチン 30 g、KBr を 71.4 mg

とを溶解し、3 mol/L硝酸でpH 5.0に調整した第一溶液を34℃に保ちながら、27.4 gのKBrと3.3 gのKIを275 mlの脱イオン水に溶解した液、および42.5 gの硝酸銀を364 mlの脱イオン水に溶解した液とを、9.5分間で同時添加した後、179 gのKBrと10 mgの六塩化イリジウム酸ニカリウムを812 mlの脱イオン水に溶解した液、および127 gの硝酸銀を1090 mlの脱イオン水に溶解した液を28.5分間で同時混合した。なお、リサーチ・ディスクロージャー第17643号、米国特許第415,650号、同3,782,954号、および同3,821,002号に記載のpAgフィードバックコントロールループを用いてpAgを一定の値に保持した。こうして得た乳剤を水洗脱塩した。平均粒子サイズは透過型電子顕微鏡(TEM)により測定した結果、0.045 μmであった。

【0354】

得られたコア／シェル型ヨウ臭化銀乳剤は、コアがヨウド8モル%、シェルはヨウド0モル%、総ヨウド2モル%であり、イリジウムをハロゲン化銀1モル当たり 2.1×10^{-5} モル含んでいた。

【0355】

2) ハロゲン化銀乳剤-2の調製(比較ハロゲン化銀)

ハロゲン化銀乳剤-1の調製のうち六塩化イリジウム酸ニカリウムを用いないこと以外は同じにして比較のためハロゲン化銀乳剤-2を調製した。

【0356】

3) ハロゲン化銀乳剤-3の調製

ハロゲン化銀乳剤-1の調製のうちKBrとKIを調整して、沃化銀40モル%の均一の沃臭化銀乳剤を調製した。温度をコントロールすることによりハロゲン化銀乳剤-1と同等のサイズにした。

【0357】

4) ハロゲン化銀乳剤-4の調製(比較ハロゲン化銀)

ハロゲン化銀乳剤-3の調製のうち六塩化イリジウム酸ニカリウムを用いないこと以外は同じにして比較のためのハロゲン化銀乳剤-4を調製した。

【0358】

5) ハロゲン化銀乳剤-5の調製

ハロゲン化銀乳剤-1の調製のうちKBrとKIをKIに変更して、沃化銀100モル%の純沃化銀乳剤を調製した。温度をコントロールすることによりハロゲン化銀乳剤-1と同等のサイズにした。

【0359】

6) ハロゲン化銀乳剤-6の調製（比較ハロゲン化銀）

ハロゲン化銀乳剤-5の調製のうち六塩化イリジウム酸二カリウムを用いないこと以外は同じにして比較のためのハロゲン化銀乳剤-6を調製した。

【0360】

5) 有機銀塩分散液の調製

(有機銀塩分散液-1～6の調製)

これは、感光性ハロゲン化銀粒子を含有する有機銀塩分散液の調製である。

ベヘン酸42モル%、アラキジン酸34モル%、ステアリン酸24モル%の組成の脂肪酸688gを80℃において水13Lに溶解し、15分間混合した後、80℃の水1.5L中に89.18gのNaOHを溶解した液添加して、5分間混合して分散液を形成した。80℃において、この分散液に濃硝酸19mlを水50mlで希釈した液を添加し、分散液を55℃まで冷却して25分間攪拌した後、55℃に保った。

【0361】

上記ハロゲン化銀乳剤-1～6を700g（1モルのハロゲン化銀を含有する）に1.25Lの水を加え、42℃で溶解した希釈乳剤-1～6を調製した。

各希釈乳剤-1～6のハロゲン化銀0.10mol相当量を上記分散液に添加し、5分間混合した。さらに、硝酸銀336.5gを水2.5Lに溶解し、55℃にて10分間で添加した。

【0362】

得られた有機銀塩分散物を水洗容器に移し、脱イオン水を加えて攪拌後、静置させて有機銀塩分散物を浮上分離させ、下方の水溶性塩類を除去した。さらに、排水の電導度が $2\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで脱イオン水による水洗、排水を繰り返し、遠心脱水を実施した後、45℃にて重量減がなくなるまで酸素分圧10容量%

の温風で循環乾燥機にて乾燥を行った。

こうして、ハロゲン化銀を含有する粉末の有機銀塩分散物－1～6を調製した。

【0363】

(有機銀塩分散液－Aの調製)

これは、感光性ハロゲン化銀粒子を含まない有機銀塩分散液の調製である。

ハンコ (Humko) 型脂肪酸9718 (Witco社、メンフィス・テネシー州) 118gとハンコ (Humko) 型脂肪酸9022を570gとを80℃において水13Lに溶解し、15分間混合した後、80℃の水1.5L中に89.18gのNaOHを溶解した液添加して、5分間混合して分散液を形成した。80℃において、この分散液に濃硝酸19mlを水50mlで希釈した液を添加し、分散液を55℃まで冷却して25分間攪拌した。さらに、硝酸銀336.5gを水2.5Lに溶解し、55℃にて10分間で添加した。その後、得られた有機銀塩分散物を水洗容器に移し、脱イオン水を加えて攪拌後、静置させて有機銀塩分散物を浮上分離させ、下方の水溶性塩類を除去した。その後、排水の電導度が $2\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで脱イオン水による水洗、排水を繰り返し、遠心脱水を実施した後、45℃にて重量減がなくなるまで酸素分圧容量10%の温風で循環乾燥機にて乾燥を行った。

【0364】

6) 有機銀塩の有機溶剤への再分散

(有機銀塩再分散物－1～6の調製)

上記の粉末有機銀塩－1～6を209gとポリビニルブチラール粉末 (Monsant社 Butvar B-79) 11gをメチルエチルケトン (MEK) 780gに溶解し、VMA-GETZMANN社製ディゾルバーDISPERM AT CA-40M型にて攪拌し、7℃で一晩放置し、スラリーを得た。

上記スラリーをエスエムティー社製GM-2型圧力式ホモジナイザーで、2パス分散することにより有機銀塩の再分散物－1～6を調製した。

【0365】

(有機銀塩の再分散物－7～12の調製)

上記の粉末有機銀塩-Aを209gとポリビニルブチラール粉末（Monsant社 Butvar B-79）11gをメチルエチルケトン（M E K）780gに溶解した後、上記ハロゲン化銀乳剤1～6をそれぞれハロゲン化銀量で0.023モル相当量を加え、VMA-GETZMANN社製ディゾルバーDIS PERMAT CA-40M型にて攪拌し、7℃で一晩放置し、スラリーを得た。

上記スラリーをエスエムティー社製GM-2型圧力式ホモジナイザーで、2バス分散することにより有機銀塩の再分散物-7～12を調製した。

【0366】

3-2. 塗布液の調製

1) 画像形成層塗布液の調製

表2～表4に示すように各熱現像感光材料に対応して、上記の有機銀塩の再分散物1～12の507gを13℃で15分間攪拌し、10質量%のピリジニウムプロマイド過臭化物（P H P）メタノール溶液3.9mlを添加した。2時間攪拌後、11質量%の臭化カルシウムのメタノール溶液5.2mlを添加した。攪拌を30分続けた後、Butvar B-79を117g添加した。さらに30分攪拌した後、1,1-ビス（2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル）-2-メチルプロパンを27.3g、および3-トリブロモメチルスルホニルーキノリンを2.73g添加し、さらに15分間攪拌を続けた。その後、増感色素-1又は増感色素-2を表2～表4に示すように各熱現像感光材料にハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-3} モル加え、15分間攪拌した。続いて、1.39gのDesmodur N3300（モーベイ社、脂肪族イソシアネート）を12.3gのM E Kに溶解した液を添加し、さらに15分間攪拌し、その後、21℃で15分間加熱した。

【0367】

この分散液100gにタイプ1～5の化合物2, 20, 26を表2～表4に示す各熱現像感光材料にハロゲン化銀1モル当たり 2×10^{-3} モル加え、さらに、本発明の吸着基と還元基を有する化合物（19）（49）（71）それぞれを表2～表4に示す各熱現像感光材料にハロゲン化銀1モル当たり 8×10^{-3} モル加

え、0.47gの4-クロロベンゾフェノン-2-カルボン酸、0.043gの5-メチル-2-メルカプトベンズイミダゾールを添加し、21℃で1時間攪拌した。次いで、0.368gのフタラジン、0.123gのテトラクロロフタル酸および2gの染料-1を添加し、画像形成層塗布液を完成させた。

【0368】

各試料に用いた主な添加剤は、下記の表1の通りである。

【0369】

【表1】

塗布試料	添加剤		
	増感色素	タイプ1~5の化合物	吸着基と還元基を有する化合物
1~12	増感色素-1	無添加	無添加
13~24	増感色素-1	無添加	添加
25~36	増感色素-1	添加	添加
37~48	増感色素-2	添加	添加

【0370】

2) 表面保護層全布液の調製

MEK 512gにメタノール61g、セルロースアセテートブチレート(Eastman Chemical社、CAB171-15)48g、4-メチルフタル酸2.08g、16質量%のフッ素系高分子界面活性剤CのMEK溶液3.3g、ポリメチルメタクリル酸(ローム&ハース社、Acryloid A-21)1.9g、1質量%のベンゾトリアゾールのメタノール溶液2.5mL、1,3-ジ(ビニルスルホニル)-2-プロパノール0.5g、を室温で混合して、表面保護層塗布液を調製した。

【0371】

3-3. 熱現像感光材料1~48の作成

上記のように調製した画像形成層塗布液と表面保護層塗布液をデュアルナイフコーティング装置で、バック層を塗布した支持体のバック層とは反対の面に同時重層塗布することにより、熱現像感光材料1~48を作製した。塗布は、画像形成層は乾燥後の厚みが18.3μm、表面保護層は乾燥膜厚で3.4μmになるように行った。この塗布装置は並んだ2本のナイフコーティング刃から成る。支持体を使

用した溶液の体積に見合う長さにカットした後、蝶番のついたナイフを上昇させてコーティング床上の位置に配置させた。次いでナイフを下げて所定の位置に固定した。スクリュウノブで制御される電流計で測定されるウェッジを用いてナイフの高さを調節した。ナイフ#1を支持体の厚みと画像形成層（層#1）の所望の湿潤厚みとの合計の厚みに合わせた厚みに対応する隙間まで上昇させた。ナイフ#2を支持体+画像形成層の湿潤厚み（層#1）+表面保護層の所望の厚み（層#2）の合計の厚みに等しい高さまで上昇させた。その後、乾燥温度75℃、露点温度10℃の乾燥風を用いて、15分間乾燥した。

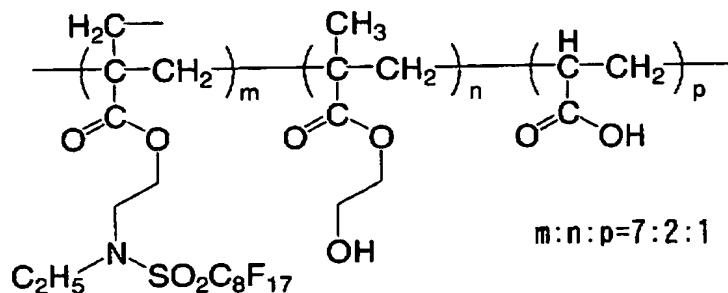
【0372】

以下、実施例で用いた化合物を示す。

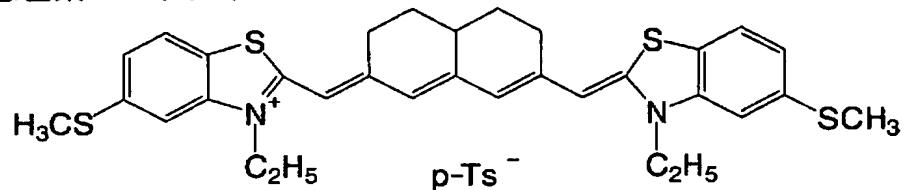
【0373】

【化44】

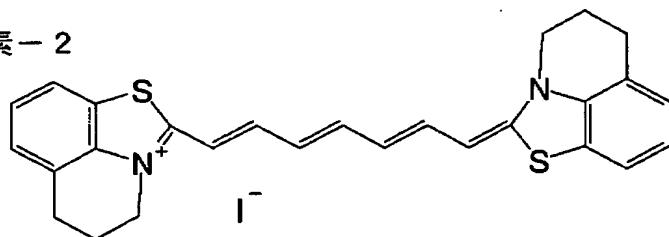
フッ素系高分子界面活性剤C



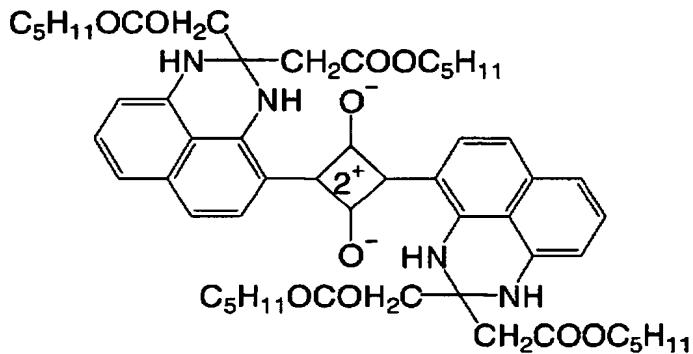
増感色素-1 (No. 5)



増感色素-2



染料1



【0374】

3-4. 露光及び現像処理

高周波重量にて波長800nm～820nmの縦マルチモード化された半導体レーザーを露光源とした露光機を試作し、上記の作成した試料No. 1～No. 48の画像形成層面側から、この露光機によりレーザー走査による露光を与えた。この際に、感光材料の露光面への走査レーザー光の入射角度を75度として画像を記録した。その後、ヒートドラムを有する自動現像機を用いて感光材料の保護層とドラム表面が接触するようにして、124℃で15秒熱現像し、得られた画像の評価を濃度計で行った。

【0375】

(感度)

未露光部の濃度をかぶり (Dmin) とした。

かぶり + 1.0 の黒化濃度を与える露光量の逆数で感度を表し、試料No. 1 の感度を100としてそれに対する相対値で示した。数値は大きい程感度が高いことを示す。

(画像安定性)

熱現像した試料を半切サイズに切断し、30℃70%RHの環境下で、照度1000Luxの蛍光灯下で24時間保存した後、Dmin部の増加量 (ΔD_{min}) を評価した。 ΔD_{min} は小さい程画像安定性が優れていること示す。

【0376】

(保存安定性)

作成した試料を半切サイズに切断し、35℃60%RHの環境下で以下の包装材料に包装し、1週間保管した後、露光および熱現像処理して写真性能を評価した。

包装材料

PET 10μm/PE 20μm/アルミ箱μm/Ny 15μm/カーボン3質量%を含むポリエチレン50μmのラミネート材料で次の特性を有する。

酸素透過率: 0.02ml/atm·m²·day, 25℃

水分透過率: 0.10g/atm·m²·day, 25℃

【0377】

上記条件で保存した時のかぶり濃度を測定して経時保存性とした。かぶり濃度

の増加が無いのが好ましい。

$\Delta D_{min2} = \text{保存後のかぶり値} - \text{塗布直後のかぶり値}$

【0378】

得られた結果を表2～表4に示した。

【0379】

【表2】

熱現像 感光 材料	ハロゲ ン化銀 乳剤	イリジウム (モル/モル銀)	沃化銀 含量 (モル%)	吸着基と還 元基を有す る化合物	タイプ1~5 の化合物	有機銀塩 再分散物	分光増感色素	感度	画像 安定性 (ΔDmin1)	保存 安定性 (ΔDmin2)	備考
1	1	2.1×10^{-5}	2	—	—	1	増感色素-1	100	0.15	0.03	比較例
2	2	—	2	—	—	2	増感色素-1	70	0.18	0.03	比較例
3	3	2.1×10^{-5}	40	—	—	3	増感色素-1	105	0.10	0.03	比較例
4	4	—	40	—	—	4	増感色素-1	73	0.13	0.03	比較例
5	5	2.1×10^{-5}	100	—	—	5	増感色素-1	110	0.06	0.03	比較例
6	6	—	100	—	—	6	増感色素-1	78	0.09	0.03	比較例
7	1	2.1×10^{-5}	2	—	—	7	増感色素-1	60	0.13	0.01	比較例
8	2	—	2	—	—	8	増感色素-1	40	0.16	0.02	比較例
9	3	2.1×10^{-5}	40	—	—	9	増感色素-1	63	0.09	0.02	比較例
10	4	—	40	—	—	10	増感色素-1	42	0.12	0.02	比較例
11	5	2.1×10^{-5}	100	—	—	11	増感色素-1	70	0.06	0.02	比較例
12	6	—	100	—	—	12	増感色素-1	45	0.08	0.02	比較例
13	1	2.1×10^{-5}	2	$(19)(49)(71)$	—	1	増感色素-1	200	0.06	0.01	本発明
14	2	—	2	$(19)(49)(71)$	—	2	増感色素-1	90	0.16	0.03	比較例
15	3	2.1×10^{-5}	40	$(19)(49)(71)$	—	3	増感色素-1	210	0.04	0.01	本発明
16	4	—	40	$(19)(49)(71)$	—	4	増感色素-1	93	0.11	0.03	比較例
17	5	2.1×10^{-5}	100	$(19)(49)(71)$	—	5	増感色素-1	230	0.02	0.01	本発明
18	6	—	100	$(19)(49)(71)$	—	6	増感色素-1	98	0.09	0.03	比較例

【0380】

【表3】

熱現像 感光 材料	ハロゲ ン化銀 乳剤	イリジウム (モル/モル銀)	沃化銀 含有量 (モル%)	吸着基を有す る化合物	タイプ1～5 の化合物	有機銀塩 再分散物	分光増感色素	感度	画像 安定性 (ΔDmin1)	保存 安定性 (ΔDmin2)	備考
19	1	2.1×10^{-5}	2	(19)(49)(71)	—	7	増感色素-1	120	0.05	0.01	本発明
20	2	—	2	(19)(49)(71)	—	8	増感色素-1	50	0.15	0.02	比較例
21	3	2.1×10^{-5}	40	(19)(49)(71)	—	9	増感色素-1	125	0.03	0.01	本発明
22	4	—	40	(19)(49)(71)	—	10	増感色素-1	55	0.10	0.02	比較例
23	5	2.1×10^{-5}	100	(19)(49)(71)	—	11	増感色素-1	135	0.01	0.01	本発明
24	6	—	100	(19)(49)(71)	—	12	増感色素-1	60	0.07	0.02	比較例
25	1	2.1×10^{-5}	2	(19)(49)(71)	(2)(20)(26)	1	増感色素-1	300	0.05	0.01	本発明
26	2	—	2	(19)(49)(71)	(2)(20)(26)	2	増感色素-1	100	0.16	0.03	比較例
27	3	2.1×10^{-5}	40	(19)(49)(71)	(2)(20)(26)	3	増感色素-1	310	0.04	0.01	本発明
28	4	—	40	(19)(49)(71)	(2)(20)(26)	4	増感色素-1	105	0.10	0.03	比較例
29	5	2.1×10^{-5}	100	(19)(49)(71)	(2)(20)(26)	5	増感色素-1	330	0.02	0.01	本発明
30	6	—	100	(19)(49)(71)	(2)(20)(26)	6	増感色素-1	110	0.07	0.03	比較例
31	1	2.1×10^{-5}	2	(19)(49)(71)	(2)(20)(26)	7	増感色素-1	180	0.04	0.01	本発明
32	2	—	2	(19)(49)(71)	(2)(20)(26)	8	増感色素-1	60	0.13	0.03	比較例
33	3	2.1×10^{-5}	40	(19)(49)(71)	(2)(20)(26)	9	増感色素-1	190	0.02	0.01	本発明
34	4	—	40	(19)(49)(71)	(2)(20)(26)	10	増感色素-1	65	0.09	0.03	比較例
35	5	2.1×10^{-5}	100	(19)(49)(71)	(2)(20)(26)	11	増感色素-1	210	0.01	0.01	本発明
36	6	—	100	(19)(49)(71)	(2)(20)(26)	12	増感色素-1	70	0.06	0.03	比較例

【0381】

【表4】

熱現像 感光 材料	ハロゲ ン化銀 乳剤	イリジウム (モル/モル銀)	沃化銀 含量 (モル%)	吸着基と還 元基を有す る化合物	タイプ1～5 の化合物	有機銀塩 再分散物	分光増感色素	感度	画像 安定性 (ΔDmin1)	保存 安定性 (ΔDmin2)	参考
37	1	2.1×10^{-5}	2	(19)(49)(71)	(2)(20)(26)	1	増感色素-2	250	0.07	0.01	本発明
38	2	—	2	(19)(49)(71)	(2)(20)(26)	2	増感色素-2	95	0.19	0.03	比較例
39	3	2.1×10^{-5}	40	(19)(49)(71)	(2)(20)(26)	3	増感色素-2	260	0.06	0.01	本発明
40	4	—	40	(19)(49)(71)	(2)(20)(26)	4	増感色素-2	100	0.13	0.03	比較例
41	5	2.1×10^{-5}	100	(19)(49)(71)	(2)(20)(26)	5	増感色素-2	280	0.03	0.01	本発明
42	6	—	100	(19)(49)(71)	(2)(20)(26)	6	増感色素-2	105	0.09	0.03	比較例
43	1	2.1×10^{-5}	2	(19)(49)(71)	(2)(20)(26)	7	増感色素-2	150	0.06	0.01	本発明
44	2	—	2	(19)(49)(71)	(2)(20)(26)	8	増感色素-2	50	0.16	0.03	比較例
45	3	2.1×10^{-5}	40	(19)(49)(71)	(2)(20)(26)	9	増感色素-2	155	0.03	0.01	本発明
46	4	—	40	(19)(49)(71)	(2)(20)(26)	10	増感色素-2	55	0.12	0.03	比較例
47	5	2.1×10^{-5}	100	(19)(49)(71)	(2)(20)(26)	11	増感色素-2	180	0.01	0.01	本発明
48	6	—	100	(19)(49)(71)	(2)(20)(26)	12	増感色素-2	60	0.09	0.03	比較例

【0382】

表2～表4の結果が示すように本発明の構成によって高い感度で画像安定性が良好でかつ保存安定性の良好な熱現像感光材料を得ることができる。特に吸着基と還元基を有する化合物によって高い感度と良好な画像安定性を与える効果があるがイリジウムを含有しないハロゲン化銀乳剤においては、その効果は小さいがイリジウムを含有するハロゲン化銀乳剤においてその効果が顕著である予想外の結果が得られた。

【0383】

本発明の効果は1電子酸化されて生成する1電子酸化体が後続反応によってさらに1電子もしくはそれ以上の電子を放出しうるタイプ1～5の化合物を用いることによって、さらに良好な結果になる。分光増感色素、一般式(3a)～(3d)に該当する増感色素-1を使用した場合も同様に良好な結果になり感光性ハロゲン化銀乳剤粒子が非感光性有機銀塩形成時に沃化されると感度が高い良好な結果を得ることができる。ハロゲン化銀乳剤でも高沃化銀において良好な画像安定性を得ることができる。

【0384】

実施例2

1) 感光性ハロゲン化銀乳剤-7の調製

水900mlに平均分子量10万のオセインゼラチン7.5g、および臭化カリウム10mgを溶解して温度35℃、pH3.0に合わせた後、硝酸銀74gを含む水溶液370mlと(98/2)のモル比の臭化カリウムとヨウ化カリウム、および塩化イリジウムを銀1モル当たり1×10—4モル含む水溶液370mlをpAg7.7に保ちながらコントロールドダブルジェット法で10分間かけて添加した。その後、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3ア、7-テトラザインデン0.3gを添加し、NaOHでpHを5に調整して、平均粒子サイズ0.06μm、粒子サイズの変動係数12%、(100)面比率87%の立方体ヨウ臭化銀粒子を得た。この乳剤にゼラチン凝集剤を添加して、ハロゲン化銀粒子を凝集沈降させ、脱塩処理後、フェノキシエタノール0.1gを加え、pH5.9、pAg7.5に調整して、感光性ハロゲン化銀乳剤-7を得た。

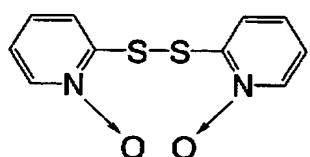
【0385】

上記感光性ハロゲン化銀乳剤を55℃に昇温して、化合物Aを 5×10^{-5} モル添加した。引き続きチオシアン酸アンモニウム 7×10^{-5} モル、塩化金酸 5.3×10^{-5} モルを加えた。次に、ヨウ化銀微粒子0.3モル%を添加した。100分間熟成した後、38℃に冷却して化学増感を終了した。なお、上記の添加量はハロゲン化銀の銀1モル当たりの量である。

【0386】

【化45】

化合物A



【0387】

2) 感光性ハロゲン化銀乳剤-8の調製（比較ハロゲン化銀）

ハロゲン化銀乳剤-7の調製において、塩化イリジウムを用いないこと以外は同様にして比較のためのハロゲン化銀乳剤-8を調製した。

【0388】

3) 粉末有機銀塩調製

4720mlの純水にベヘン酸111.4g、アラキジン酸83.3g、ステアリン酸54.9gを添加し80℃で溶解した後、1.5Nの水酸化ナトリウム水溶液540.2mlを添加し、濃硝酸6.9mlを加えた後、55℃に冷却して有機酸ナトリウム溶液を得た。上記の有機酸ナトリウム溶液の温度を55℃に保ったまま、上記ハロゲン化銀乳剤-7又は8（銀0.038モルを含む）と純水450mlを添加し、5分間攪拌した。次に、1mol/1の硝酸銀溶液760.6mlを2分間かけて添加し、さらに20分間攪拌し、有機銀塩分散物を得た。その後、得られた有機銀塩分散物を水洗容器に移し、脱イオン水を加えて攪拌後、静置させて有機銀塩分散物を浮上分離させ、下方の水溶性塩類を除去した。その後、排水の電導度が $2 \mu S/cm$ になるまで脱イオン水による水洗、排水を繰り返し、遠心脱水を実施した後、40℃にて重量減がなくなるまで酸素分圧

10容量%の温風で循環乾燥機にて乾燥を行い、感光性ハロゲン化銀を含む粉末有機銀塩を得た。

【0389】

4) 感光性ハロゲン化銀を含む有機銀塩の分散物の調製

ポリビニルブチラール粉末 (Monsant社 Butvar B-79) 14.57gをメチルエチルケトン (MEK) 1457gに溶解し、ディゾルバー型ホモジナイザーにて攪拌しながら上記の粉末有機銀塩500gを徐々に添加して十分に混合しスラリー状とした。

【0390】

上記スラリーを1mmのZrビーズ (東レ (株) 製) を80%充填したメティア分散機にて、周速13m、ミル内滞留時間0.5分間にて分散を行い、感光性ハロゲン化銀を含有する有機銀塩分散物を得た。

【0391】

5) 画像形成層塗布液の調製

上記の感光性ハロゲン化銀を含有する有機銀塩分散物500gに窒素気流下で攪拌しながらMEKを100g加え、24℃に保温した。下記のかぶり防止剤1の10質量%メタノール溶液を2.5ml添加して15分間攪拌した。下記の色素吸着助剤と酢酸カリウムの1:5質量混合比で色素吸着助剤が20質量%である溶液を1.8ml加え、15分攪拌した。次に、赤外増感色素 (No. 41)、4-クロロー-2-ベンゾイル安息香酸、および強色増感剤の5-メチル-2-メルカプトベンズイミダゾールの混合溶液 (混合比率=質量で1:250:20、赤外増感色素:0.1質量メタノール溶液) を7ml加えた。

【0392】

次に、表5に示すように、本発明の吸着基と還元基を有する化合物 (19) (49) (71) をそれぞれ各熱現像感光材料にハロゲン化銀1モル当たり 8×10^{-3} モル、さらにタイプ1~5の化合物2、20、26をハロゲン化銀1モル当たり 2×10^{-3} モル添加して、1時間攪拌した後、温度を13℃まで下げ、さらに30分攪拌した。13℃に保ったまま、ポリビニルブチラールを48g添加して充分に溶解させてから以下の添加物を加えた。これらの操作は全て窒素気流

下で行った。

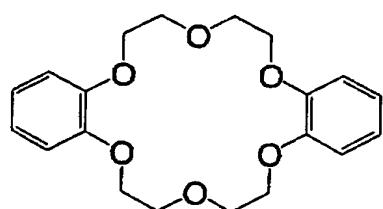
【0393】

フタラジン	1. 5 g
テトラクロロフタル酸	0. 5 g
4-メチルフタル酸	0. 5 g
染料 2	2. 0 g
還元剤 (1, 1-ビス (2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) -3, 5, 5-トリメチルヘキサン)	15 g
デスマデュール N3300 (モーベイ社、脂肪族イソシアネート)	1. 10 g
2-(トリプロモメチルスルホニル) ピリジン	1. 55 g
かぶり防止剤 2	0. 9 g

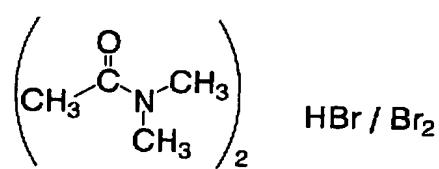
【0394】

【化46】

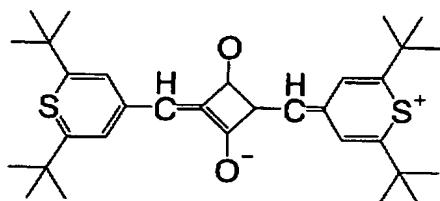
色素吸着剤



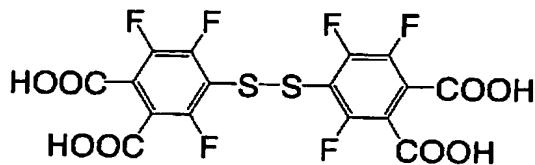
かぶり防止剤 1



染料 2



かぶり防止剤 2



【0395】

6) 熱現像感光材料 49~68 の作成

画像形成層：実施例 1 における支持体と同じバック層を塗布した支持体のバッ

ク層とは反対の面上に、上記の画像形成層塗布液を塗布銀量が1.8 g/m²になるように塗布した。こうして、熱現像感光材料49～68を作成した。

【0396】

表面保護層：下記の塗布液を湿潤塗布厚みが100 μmになるように塗布した。

【0397】

アセトン	175 ml
2-プロパノール	40 ml
メタノール	15 ml
セルロースアセテート	8 g
フタラジン	1.5 g
4-メチルフタル酸	0.72 g
テトラクロロフタル酸	0.22 g
テトラクロロフタル酸無水物	0.5 g
平均粒子サイズ4 μmの単分散シリカ（変動係数20%）	
バインダーに対して1質量%	
実施例1と同じフッ素系高分子界面活性剤C	0.5 g

【0398】

7) 性能評価

各熱現像感光材料49～68について、実施例1と同様に露光及び熱現像処理を行い感度、画像安定性、及び保存安定性を評価した。

結果を表5に示した。

【0399】

【表5】

熱現像 感光材料	ハロゲン化 銀乳剤	イリジウム (モル/モル銀)	吸着基と還元基を 有する化合物	タイプ1～5の 化合物	感度	画像安定性 (ΔDmin1)	保存安定性 (ΔDmin2)	備考
49	7	1×10^{-4}	—	—	120	0.15	0.05	比較例
50	7	1×10^{-4}	—	(2)(20)(26)	170	0.10	0.04	比較例
51	8	—	—	—	90	0.18	0.04	比較例
52	8	—	—	(2)(20)(26)	100	0.13	0.03	比較例
53	7	1×10^{-4}	(19)	—	180	0.06	0.02	本発明
54	7	1×10^{-4}	(19)	(2)(20)(26)	230	0.05	0.01	本発明
55	8	—	(19)	—	120	0.15	0.04	比較例
56	8	—	(19)	(2)(20)(26)	130	0.12	0.03	比較例
57	7	1×10^{-4}	(49)	—	170	0.06	0.02	本発明
58	7	1×10^{-4}	(49)	(2)(20)(26)	220	0.05	0.01	本発明
59	8	—	(49)	—	110	0.15	0.04	比較例
60	8	—	(49)	(2)(20)(26)	120	0.12	0.03	比較例
61	7	1×10^{-4}	(71)	—	180	0.06	0.02	本発明
62	7	1×10^{-4}	(71)	(2)(20)(26)	230	0.05	0.01	本発明
63	8	—	(71)	—	120	0.15	0.04	比較例
64	8	—	(71)	(2)(20)(26)	130	0.12	0.03	比較例
65	7	1×10^{-4}	(19)(49)(71)	—	250	0.05	0.01	本発明
66	7	1×10^{-4}	(19)(49)(71)	(2)(20)(26)	320	0.04	0.01	本発明
67	8	—	(19)(49)(71)	—	120	0.13	0.03	比較例
68	8	—	(19)(49)(71)	(2)(20)(26)	130	0.10	0.03	比較例

【0400】

表5の結果が示すように、本発明の構成によって高感度で画像安定性が良好で

かつ保存安定性の良好な熱現像感光材料を得ることができた。特に吸着基と還元基を有する化合物による高感度と画像安定性の改良効果は、イリジウムを含有しない乳剤においてはわずかであるが、イリジウムを含有する乳剤においては特異的に大きい。この吸着基と還元基を有する化合物とイリジウムの組合せによる効果は、従来知見より予測し得ないものである。

【0401】

【発明の効果】

本発明によれば、高感度で保存安定性に優れ、かつ画像の安定性に優れた熱現像感光材料が提供される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の課題は、高感度で保存安定性に優れ、かつ画像の安定性に優れた熱現像感光材料を提供することである。

【解決手段】 支持体上に、少なくとも感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤およびバインダーを含有する画像形成層を有してなる熱現像感光材料であって、吸着基と還元基を有する化合物またはその前駆体を含有し、かつ該感光性ハロゲン化銀がイリジウムを含有することを特徴とする熱現像感光材料。

【選択図】 なし

特願2003-043851

出願人履歴情報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名 富士写真フィルム株式会社